

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**NOVOS LÍQUIDOS IÔNICOS PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA  
ELETRÓLISE DA ÁGUA**

FERNANDA FIEGENBAUM

Tese de Doutorado

Porto Alegre, fevereiro de 2015.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**NOVOS LÍQUIDOS IÔNICOS PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA  
ELETRÓLISE DA ÁGUA**

FERNANDA FIEGENBAUM

Tese realizada sob a orientação do Profa. Dra. Emilse Maria Agostini Martini e Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, fevereiro de 2015.

Dedico à memória de meu pai Silvio Fiegenbaum e do Prof. Roberto Fernando de Souza.

*“Nada na vida deve ser temido, somente compreendido.  
Agora é hora de compreender mais para temer menos.”*

*Marie Curie*

## Agradecimentos

O espaço limitado desta seção de agradecimentos, seguramente, não me permite agradecer todas as pessoas que, ao longo do meu Doutorado, me ajudaram direta ou indiretamente a cumprir os meus objetivos e a realizar mais esta etapa da minha formação acadêmica. Desta forma, deixo apenas algumas palavras de profundo agradecimento.

A Deus pela saúde e perseverança.

Aos que sempre estarão comigo, a minha mãe Gizela, meu irmão Fábio e ao meu pai Silvio (*In Memoriam*) pelo amor incondicional, união, carinho, paciência, ajuda e dedicação à minha formação pessoal e acadêmica.

A toda minha família: Aparecida, Arnildo, Cristiane, Gundela, Irmela, Kika, Patrícia, Sophie e Suguinha pela ajuda e suporte nesses quatro anos de jornada.

Ao Professor Dr. Roberto Fernando de Souza, *in memoriam*, pela orientação, dedicação, paciência e incentivo, além de me acolher em seu laboratório. Aos seus valiosos ensinamentos e questionamentos pertinentes para o desenvolvimento deste trabalho que levarei por toda vida.

À Professora Dra. Emilse Maria Agostini Martini, pela orientação, dedicação, empenho no desenvolvimento desta tese. Foi muito importante sua ajuda na concretização da tese.

À Professora Márcia Regina Becker pelas grandes ajudas, discussões, apoio e amizade nessa jornada.

Aos colegas do Laboratório de Reatividade e Catálise pelas discussões e contribuição ao trabalho realizado.

À Companhia Estadual de Energia Elétrica (CEEE), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) pela bolsa de doutorado concedida.

Aos colegas Felipe dos Santos Corrêa e Gabriela Peres pelo auxílio na execução dos experimentos.

Aos amigos e colegas Fernanda Trombetta, Katiúscia Nobre, Letícia Trindade, Letícia Zanchete, Viviane Dalmoro e Demétrius W. Lima pela ajuda, motivação, amizade e bem estar nestes quatro anos, foi indispensável a amizade de vocês dentro e fora do laboratório.

Aos colegas e amigos Alex Sachse, Melissa Rodrigues, Fernanda Melo, Edson Comin, Cristiano Favero, Isabel Vicente por todo o estímulo, paciência e principalmente pela amizade.

## LISTA DE TRABALHOS APRESENTADOS

- **Fiengenbaum, Fernanda;** Martini, Emilse M.; de Souza, Michèle O.; Becker, Márcia R.; de Souza, Roberto F. *Electrocatalytic activities of cathode electrodes for water electrolysis using tetra-alkyl-ammonium-sulfonic acid ionic liquid as electrolyte.* Journal of Power Sources, v. 280, p. 12-17, 2015. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.01.082
- **Fiengenbaum, Fernanda;** Martini, Emilse M.A.; de Souza, Michèle O.; Becker, Márcia R.; de Souza, Roberto F. *Hydrogen production by water electrolysis using tetra-alkyl-ammonium-sulfonic acid ionic liquid electrolytes.* Journal of Power Sources, v. 243, p. 822-825, 2013.
- **Fiengenbaum, Fernanda;** de Souza, Roberto F.; Becker, Márcia R.; Martini, Emilse M.A.; de Souza, Michèle O.; Botton, Janine J.C.; Correa, Filipe S. Patente: Privilégio de Inovação BR1020140076050: *Processo de produção de hidrogênio por eletrólise da água empregando líquidos iônicos do tipo sais de ácido tetra-alquil-amônio-sulfônico e seus derivados*, INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.
- **Fiengenbaum, Fernanda;** de Souza, Roberto F. *Synthesis of ionic liquid 4-amino-1,2,4-triazole used as electrolyte in the electrolysis of water.* 4th International IUPAC Conference on Green Chemistry, Foz do Iguaçu/PR, 2012.
- **Fiengenbaum, Fernanda;** de Souza, Roberto F.; Becker, Márcia R.; de Souza, Michèle O.; Martini, Emilse M.A. *Hydrogen production by water electrolysis using ionic liquid.* 17º Congresso Brasileiro de Catálise/ VII Congresso de Catálise do Mercosul-CBCat, 2013.
- **Fiengenbaum, Fernanda;** Becker, Márcia R.; Martini, Emilse M.A.; de Souza, Michèle O.; de Souza, Roberto F. *Atividade eletrocatalítica de eletrodos na eletrólise da água, usando líquido iônico ácido tetra-alquil-amônio-sulfônico como eletrólito.* Simpósio Brasileiro de química - SBQ, Natal, 2014.
- **Fiengenbaum, Fernanda;** Becker, Márcia R.; Martini, E. M. A.; de Souza, Michèle O.; de Souza, Roberto F. *Eletrocatalisadores para a produção de hidrogênio via eletrólise da água utilizando TEA-PS.BF<sub>4</sub> como eletrólito.* Workshop Internacional sobre Hidrogênio e Células a Combustíveis - WICaC, Campinas/SP, 2014.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	ii
LISTA DE TRABALHOS APRESENTADOS.....	iv
LISTA DE FIGURA.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xiv
RESUMO .....	1
ABSTRACT .....	2
1. INTRODUÇÃO .....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 Eletrólise da água .....	6
2.1.1 Termodinâmica da eletrólise da água .....	7
2.1.1.1 Etapa A como etapa lenta .....	15
2.1.1.2 Mecanismo I, etapa determinante da velocidade - reação B .....	17
2.1.1.3 Mecanismo II, etapa determinante da velocidade - reação C.....	19
2.1.1.4 Energia de Ativação para a reação de produção de H <sub>2</sub> .....	22
2.1.2 Células Eletroquímicas.....	24
2.1.3 Eletrodos.....	25
2.1.3 Eletrolisador .....	28

2.1.3.1 Tipos de eletrolisadores .....	30
2.2 Líquidos Iônicos .....	32
2.2.1 Definição .....	32
2.2.2 Propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos .....	33
2.2.3 Utilização dos LIs como eletrólitos em dispositivos eletroquímicos .....	34
3. OBJETIVOS.....	36
4. EXPERIMENTAL.....	37
4.1 Produção de H <sub>2</sub> .....	37
4.2 Síntese dos Líquidos Iônicos.....	38
4.2.1 Síntese do Líquido Iônico BMI.BF <sub>4</sub> .....	38
4.2.2 Síntese do Líquido Iônico C <sub>4</sub> AC <sub>3</sub> S <sup>20</sup> .....	39
4.2.3 Síntese do Líquido Iônico C <sub>4</sub> AC <sub>3</sub> S.BF <sub>4</sub> <sup>20</sup> .....	40
4.2.4 Síntese do Líquido Iônico C <sub>5</sub> AC <sub>3</sub> S <sup>20</sup> .....	40
4.2.5 Síntese do Líquido Iônico C <sub>5</sub> AC <sub>3</sub> S.BF <sub>4</sub> <sup>20</sup> .....	40
4.2.6 Síntese do Líquido Iônico C <sub>2</sub> AC <sub>4</sub> S <sup>20</sup> .....	40
4.2.7 Síntese do Líquido Iônico C <sub>2</sub> AC <sub>4</sub> S.BF <sub>4</sub> <sup>20</sup> .....	41
4.2.8 Síntese do Líquido Iônico C <sub>4</sub> AC <sub>4</sub> S <sup>20</sup> .....	41
4.2.9 Síntese do Líquido Iônico C <sub>4</sub> AC <sub>4</sub> S.BF <sub>4</sub> <sup>20</sup> .....	41
4.2.10 Síntese do Líquido Iônico C <sub>5</sub> AC <sub>4</sub> S <sup>20</sup> .....	41

4.2.11 Síntese do Líquido Iônico $C_5AC_4S.BF_4^{20}$ .....	42
4.2.12 Síntese do Líquido Iônico $C_2AC_3S$ (TEA-PS) .....	42
4.2.13 Síntese do Líquido Iônico $C_2AC_3S.BF_4$ (TEA-PS. $BF_4$ ) <sup>6,20</sup> .....	42
4.3 Medidas Eletroquímicas .....	43
4.3.1 Polarização Potenciodinâmica Linear .....	43
4.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	46
5.1 Sínteses dos Líquidos Iônicos $C_nAC_mS.X$ .....	46
5.1.1 Síntese do precursor $C_4AC_3S$ .....	46
5.1.2 Síntese do LI $C_4AC_3S.BF_4$ .....	46
5.1.3 Síntese do precursor $C_5AC_3S$ .....	50
5.1.4 Síntese do LI $C_5AC_3S.BF_4$ .....	51
5.1.5 Síntese do precursor $C_2AC_4S$ .....	54
5.1.6 Síntese do LI $C_2AC_4S.BF_4$ .....	55
5.1.7 Síntese do precursor $C_4AC_4S$ .....	58
5.1.8 Síntese do LI $C_4AC_4S.BF_4$ .....	59
5.1.9 Síntese do precursor $C_5AC_4S$ .....	62
5.1.10 Síntese do LI $C_5AC_4S.BF_4$ .....	63
5.1.11 Síntese do precursor $C_2AC_3S$ ou TEA-PS.....	66

5.1.12 Síntese do LI $C_2AC_3S.BF_4$ ou TEA-PS. $BF_4$ .....	67
5.2 Eficiência na produção de $H_2$ via eletrólise da água utilizando os novos líquidos iônicos como eletrólito.....	70
5.3 Determinação das propriedades físico-químicas do líquido iônico $C_2AC_3S.BF_4$ ou TEA-PS. $BF_4$ .....	73
5.3.1 Determinação da densidade.....	73
5.3.2 Determinação da viscosidade .....	75
5.3.3 Determinação da condutividade .....	76
5.4 Produção de $H_2$ utilizando o LI TEA-PS. $BF_4$ .....	86
6. CONCLUSÃO .....	104
7. REFERÊNCIAS .....	106

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fontes para geração de hidrogênio. ....	7
Figura 2 – Características no estado estacionário $1-\eta$ para catodo de Pt em $5 \text{ molL}^{-1}$ de $\text{H}_2\text{SO}_4$ . .....	21
Figura 3 – Gráfico de $\ln k_C$ versus $T^{-1}$ é uma reta quando a reação segue o comportamento descrito pela equação de Arrhenius (Eq. (53)). ....	23
Figura 4 – Perfil da energia potencial para uma reação exotérmica. A altura da barreira entre os reagentes e os produtos é a energia de ativação.....	24
Figura 5- Correlação entre a densidade de corrente de troca (escala logarítmica) em função da energia livre de Gibbs relativa.....	26
Figura 6 – Eletrolisador de hidrogênio – célula de Hoffmann. ....	29
Figura 7 – Síntese do BMI.Cl.....	38
Figura 8 – Síntese do BMI.BF <sub>4</sub> . ....	39
Figura 9 - Circuito elétrico equivalente de Randles no cátodo. $R_s$ é a resistência ôhmica da solução, $R_{ct}$ é a resistência à transferência de carga na interface eletrodo de trabalho/solução e CPE é o elemento de fase constante.....	44
Figura 10 – Síntese do precursor $\text{C}_4\text{AC}_3\text{S}$ .....	46
Figura 11 – Síntese do LI tetrafluoroborato de ácido 3-tributilamônio-propanosulfônico. ....	47
Figura 12 – Espectros de IV do $\text{C}_4\text{AC}_3\text{S}$ (linha contínua) e $\text{C}_4\text{AC}_3\text{S.BF}_4$ (linha pontilhada )...	48
Figura 13 – Espectro de RMN <sup>1</sup> H (300 Hz, DMSO) do LI $\text{C}_4\text{AC}_3\text{S.BF}_4$ . ....	49
Figura 14 – Espectro de RMN <sup>13</sup> C (300 Hz, DMSO) do LI $\text{C}_4\text{AC}_3\text{S.BF}_4$ . ....	50
Figura 15 – Síntese do precursor $\text{C}_5\text{AC}_3\text{S}$ .....	50

Figura 16 – Síntese do LI tetrafluoroborato de ácido 3-tripentilamônio-propanosulfônico. ...	51
Figura 17 – Espectro do LI tetrafluoroborato de ácido 3-tripentilamônio-propanosulfônico (C <sub>5</sub> AC <sub>3</sub> S.BF <sub>4</sub> ),.....	52
Figura 18 – Espectro de RMN <sup>1</sup> H (300 Hz, DMSO) do LI C <sub>5</sub> AC <sub>3</sub> S.BF <sub>4</sub> . ....	53
Figura 19 – Espectro de RMN <sup>13</sup> C (300 Hz, DMSO) do LI C <sub>5</sub> AC <sub>3</sub> S.BF <sub>4</sub> . ....	54
Figura 20 - Síntese do precursor C <sub>2</sub> AC <sub>4</sub> S. ....	54
Figura 21- Síntese do LI tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-butanosulfônico. ....	55
Figura 22 - Espectro do LI tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-butanosulfônico (C <sub>2</sub> AC <sub>4</sub> S.BF <sub>4</sub> ),.....	56
Figura 23 - Espectro de RMN <sup>1</sup> H (300 Hz, DMSO) do LI C <sub>5</sub> AC <sub>3</sub> S.BF <sub>4</sub> . ....	57
Figura 24 - Espectro de RMN <sup>13</sup> C (300 Hz, DMSO) do LI C <sub>5</sub> AC <sub>3</sub> S.BF <sub>4</sub> . ....	58
Figura 25 - Síntese do precursor C <sub>4</sub> AC <sub>4</sub> S. ....	58
Figura 26- Síntese do LI tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-butanosulfônico. ....	59
Figura 27 - Espectros de IV do C <sub>4</sub> AC <sub>4</sub> S (linha contínua preta) e C <sub>4</sub> AC <sub>4</sub> S.BF <sub>4</sub> (linha pontilhada azul). ....	60
Figura 28 - Espectro de RMN <sup>1</sup> H (300 Hz, DMSO) do LI C <sub>4</sub> AC <sub>4</sub> S.BF <sub>4</sub> . ....	61
Figura 29 - Espectro de RMN <sup>13</sup> C (300 Hz, DMSO) do LI C <sub>5</sub> AC <sub>3</sub> S.BF <sub>4</sub> . ....	62
Figura 30 - Síntese do precursor C <sub>5</sub> AC <sub>4</sub> S. ....	62
Figura 31- Síntese do LI tetrafluoroborato de ácido 3-tripentilamônio-butanosulfônico. ....	63
Figura 32 - Espectros de IV do LI tetrafluoroborato de ácido 3-tripentilamônio-butanosulfônico (C <sub>5</sub> AC <sub>4</sub> S.BF <sub>4</sub> ), .....	64

Figura 33 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ (300 Hz, DMSO) do LI $\text{C}_5\text{AC}_4\text{S}.\text{BF}_4$ .....	65
Figura 34 - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (300 Hz, DMSO) do LI $\text{C}_5\text{AC}_4\text{S}.\text{BF}_4$ .....	66
Figura 35 – Síntese do precursor TEA-PS. ....	66
Figura 36 – Síntese do LI tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanosulfônico (TEA-PS. $\text{BF}_4$ )......	67
Figura 37 – Espectros de IV do $\text{C}_2\text{AC}_3\text{S}$ ou TEA-PS (linha continua preta) e $\text{C}_2\text{AC}_3\text{S}.\text{BF}_4$ ou TEA-PS. $\text{BF}_4$ (linha pontilhada azul). ....	68
Figura 38 – Espectro de RMN $^1\text{H}$ (300 Hz, DMSO) do LI TEA-PS. $\text{BF}_4$ .....	69
Figura 39 – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (300 Hz, DMSO) do LI TEA-PS. $\text{BF}_4$ .....	70
Figura 40 - Comparativo da produção de $\text{H}_2$ utilizando como eletrólito os novos líquidos iônicos. Condições: 25 °C, concentração do eletrólito: 0,1 M, área do eletrodo de trabalho: 0,23 $\text{cm}^2$ .....	71
Figura 41 - Dependência da densidade com a concentração molar de soluções aquosas de LI TEA-PS. $\text{BF}_4$ .....	74
Figura 42 - Dependência da viscosidade com a concentração molar de soluções aquosas de LI TEA-PS. $\text{BF}_4$ .....	75
Figura 43 - Dependência da condutividade específica com a concentração molar de soluções aquosas do LI TEA-PS. $\text{BF}_4$ .....	77
Figura 44 - Dependência da condutividade específica com a fração molar de soluções aquosas do LI TEA-PS. $\text{BF}_4$ .....	79
Figura 45 - Condutividade molar <i>versus</i> raiz quadrada das concentrações molares para as soluções aquosas do LI TEA-PS. $\text{BF}_4$ (comportamento linear: lei de Kohlrausch).....	80

Figura 46 – Efeito do potencial na densidade de corrente na eletrólise da água usando três eletrólitos diferentes: (a) BMI.BF <sub>4</sub> , (b) TEA-PS.BF <sub>4</sub> , (c) KOH. Condições: 25 °C, área do eletrodo de trabalho: 0,23 cm <sup>2</sup> .....	87
Figura 47 – Efeito do potencial na densidade de corrente na eletrólise da água. Condições de reação: 25 °C, área eletrodo de trabalho: 0,23 cm <sup>2</sup> , concentração do líquido iônica: 0,1 M. ..	88
Figura 48 – Efeito da temperatura na densidade de corrente para o sistema usando TEA-PS.BF <sub>4</sub> em - 2.0 V e - 4.8 V. Densidade de corrente (i) expressa em mAcm <sup>-2</sup> . Condições de reação: 25 °C, eletrodo de trabalho, contra-eletrodo e quase-referência (EQRPt) de Pt, área eletrodo de trabalho: 0,23 cm <sup>2</sup> .....	89
Figura 49 – Efeito da temperatura na densidade de corrente em diferentes eletrodos para o sistema usando TEA-PS.BF <sub>4</sub> em – 2,0 V. Densidade de corrente (i) expresso em mA cm <sup>-2</sup> ...	92
Figura 50 – Curvas de polarização de Tafel usando Pt, Ni, Aço inox 304 e carbono vítreo como eletrodo, em solução de 0,1M TEA-PS.BF <sub>4</sub> à temperatura ambiente. Velocidade de varredura de 10 mVs <sup>-1</sup> . a: HCl com pH 0,8 utilizando como eletrodo de trabalho o carbono vítreo.....	95
Figura 51 - Diagramas de Nyquist: (a) em Pt, Ni, Aço inox 304 e Carbono vítreo em 0,1M TEA-PS.BF <sub>4</sub> (pH 0,8) e (b) Carbono vítreo em HCl (pH 0,8). E <sub>cc</sub> = -1,0 V (EQR-Pt), temperatura ambiente. ....	99

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Inclinação de Tafel e ordem de reação para 4 mecanismos para a redução do hidrogênio <sup>27</sup> .....	22
Tabela 2 – Dados técnicos de alguns eletrolisadores comerciais. ....	31
Tabela 3 – Comparativo das densidades de corrente, condutividades, pH e solubilidade dos seis novos líquidos iônico, temperatura de operação de 25 °C. ....	71
Tabela 4 – Coeficiente de difusão e raio hidrodinâmico de LIs e seus respectivos íons.....	80
Tabela 5 - Parâmetros eletroquímicos para diferentes materiais catódicos usados na eletrólise da água em meio do LI TEA-PS.BF <sub>4</sub> 0,1 M e comparação com KOH e HCl.....	94
Tabela 6 - Parâmetros eletroquímicos para diferentes materiais catódicos usados na eletrólise da água em meio do LI TEA-PS.BF <sub>4</sub> 0,1 M e comparação com KOH e HCl.....	97

## LISTA DE ABREVIATURAS

A - ampère

a - coeficiente linear

SS 304 – aço inox 304

CH<sub>3</sub>CN - acetonitrila

Ar - argônio

b<sub>c</sub> - inclinação de Tafel

BF<sub>4</sub><sup>-</sup> - íon tetrafluoroborato

BMI.BF<sub>4</sub> - tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio

BMI.Cl - cloreto de 1-butil-3-metilimidazol

C - Coulomb

CV – carbono vítreo

CaC - célula a combustível

CO<sub>2</sub> - dióxido de carbono

CA - curva cronoamperométrica

CE – contra-eletrodo

C<sub>dl</sub> - capacitância da dupla camada elétrica

CPE - elemento de fase constante

C<sub>4</sub>AC<sub>3</sub>S - 3-tributilamônio-propanossulfona

$C_4AC_3S.BF_4$  - tetrafluoroborato de ácido 3-tributilamônio-propanossulfônico

$C_5AC_3S$  - 3-tripentilamônio-propanossultona

$C_5AC_3S.BF_4$  - tetrafluoroborato de ácido 3-tripentilamônio-propanossulfônico

$C_2AC_4S$  - 3-trietilamônio-butanossultona

$C_2AC_4S.BF_4$  - tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-butanossulfônico

$C_4AC_4S$  - -trietilamônio-butanossultona

$C_4AC_4S.BF_4$  - tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-butanossulfônico

$C_5AC_4S$  - 3-trietilamônio-pentanossultona

$C_5AC_4S.BF_4$  - tetrafluoroborato de ácido 3-tripentilamônio-butanossulfônico

$C_2AC_3S$  - 3-trietilamônio-propanossultona

$C_2AC_3S.BF_4$  - tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico

$\rho$  – densidade

$D_{ion}^{\circ}$  - coeficiente de difusão do íon

*DMSO* - dimetilsulfóxido

$E_a$  – energia de ativação

$E$  - sobrepotencial

$E_{equilíbrio}$  – potencial de equilíbrio

$E^{\circ}$  - potencial de equilíbrio

EQR - eletrodo de quase referência

EQRPt - eletrodo de quase referência de platina

$e^-$  - elétron

F - constante de Faraday

F - Faraday

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (*Fourier transform infrared spectroscopy*)

$k$  - condutividade específica

$\text{HBF}_4$  - ácido tetrafluorobórico

HER - reação de produção de hidrogênio (hydrogen evolution reaction)

$\text{H}^+$  - próton

$\text{H}_2\text{SO}_4$  - ácido sulfúrico

$\text{HCl}$  - ácido clorídrico

I - corrente

$i$  – densidade de corrente

$i_0$  - densidade de corrente de troca

$i_c$  - densidade de corrente catódica resposta

$\text{KBF}_4$  - tetrafluoroborato de potássio

$\text{KCl}$  - cloreto de potássio

$\text{KOH}$  - hidróxido de potássio

LI - líquido iônico

n - número de elétrons

$\eta_C$  - sobrepotencial catódico

Ni - níquel

P – pressão

$(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3$  - 1,3-propanosultona

Pt - platina

Q – carga

$Q_{\text{CPE}}$  - capacitância da dupla camada elétrica

Q - elemento de fase constante (CPE)

r - fator de rugosidade

R - constante universal dos gases

$R_p$  - resistência à polarização

$R_s$  - resistência em altas frequências

RMN - ressonância magnética nuclear

RMS - rugosidade média da superfície

$R_s$  - resistência da solução

S - Siemens

s - segundo

t - tempo

T – temperatura

TEA-PS - 3-trietilamônio-propanossulfona

TEA-PS.BF<sub>4</sub> - tetrafluoroborato de ácido 3-tripentilamônio-propanossulfônico

V - Volts

VC - voltametria cíclica

$V_{H_2}^R$  - volume de hidrogênio medido

$V_{H_2}^T$  - volume de hidrogênio teórico

WE - eletrodo de trabalho

$\Lambda^\circ$  - condutividade molar limite

$v_+$  e  $v_-$  - cargas dos íons

$\Lambda_+^\circ$  e  $\Lambda_-^\circ$  - condutividade molar limite dos íons

k = constante de Boltzmann

$\mu_B$  = viscosidade da água

$r_s$  = raio hidrodinâmico

$\Delta f$  - variação da frequência

$\Delta G$  - variação da energia livre de Gibbs

$\Delta G^\circ$  - variação da energia livre de Gibbs padrão molar de decomposição da água

$\Delta H$  - variação de entalpia

$\Delta H^\circ$  - variação de entalpia padrão molar de decomposição da água

$\Delta S$  - variação de entropia

$\alpha$  - coeficiente de transferência de carga

$\varepsilon$  - eficiência faradaica

$\eta$  – sobrepotencial

$v$  - velocidade de varredura

$\tau$  - constante de tempo

$\Omega$  - ohm

## RESUMO

A utilização do hidrogênio como vetor energético produzido a partir de fontes renováveis, transformando eletricidade em energia transportável e armazenável, vem sendo avaliada como uma das formas mais eficientes e ambientalmente interessantes, principalmente quando associada à utilização de células a combustível. Os líquidos iônicos (LIs) demonstraram elevado desempenho em reações de geração de energia limpa, mais especificamente como eletrólitos para a produção de hidrogênio via eletrólise da água. Neste contexto, o líquido iônico tetrafluoroborato de ácido 3-tripentilamônio-propanossulfônico (TEA-PS.BF<sub>4</sub>) se destacou como eletrólito na eletrólise da água por apresentar altas densidades de corrente ( $i$ ) de 0,185 a 1,77 Acm<sup>-2</sup> e elevadas eficiências ( $\epsilon$ ), entre 93 e 99%, em temperaturas de 25 °C à 80 °C, respectivamente. A alta eficiência deste sistema foi associada as elevadas condutividades, correspondentes as características ácidas de Brønsted e Lewis destes LIs. A energia de ativação ( $E_a$ ) observada no sistema com o LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> quando utilizada a platina (Pt) como cátodo, apresentou um baixo valor de 9,3 kJmol<sup>-1</sup>, explicado pela facilidade do transporte de prótons no meio organizado do líquido iônico. A reação de evolução de hidrogênio (HER) em soluções aquosas de LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> (0,1 M) utilizando diferentes cátodos (platina (Pt), níquel (Ni), aço inoxidável 304 (SS) ou carbono vítreo (CV)), possibilitou comparar o efeito de catalisador do LI sobre os diferentes materiais catódicos. Além disso, o efeito catalítico superior deste líquido iônico (LI) em comparação com uma solução de ácido clorídrico (HCl) com mesmo pH (0,8) também foi relatado. Entre todos os materiais catódicos estudados, foi observada uma menor energia de ativação (8,7 kJmol<sup>-1</sup>) quando utilizado o carbono vítreo como cátodo. Além disso, a determinação dos parâmetros de Tafel para diferentes cátodos em meio do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> mostrou a influência do material eletrodico no mecanismo da reação, tanto no processo de transferência de carga, quanto no processo de dessorção do H<sub>2</sub>.

## ABSTRACT

The use of hydrogen as energy carrier produced from renewable sources, transforming electricity in transportable and storable energy, has been rated as one of the most efficient and environmentally interesting ways, especially when associated with the use of fuel cells. Ionic liquids (ILs) have demonstrated high performance in clean energy generation reactions, specifically as electrolytes for the production of hydrogen by water electrolysis. In this context, 3-triethylammonium-propanesulfonic acid tetrafluoroborate ionic liquid (TEA-PS.BF<sub>4</sub>) stood out as the electrolyte for the water electrolysis present high current densities ( $i$ ) 0.185 to 1.77 Acm<sup>-2</sup> and high efficiency ( $\epsilon$ ) between 93 and 99% at temperatures of 25 °C and 80 °C, respectively. The high efficiency of this system has been associated with high conductivity, corresponding to the acid characteristics of Brönsted and Lewis of these ILs. The activation energy ( $E_a$ ) found in the system with the TEA-PS.BF<sub>4</sub> LI when used platinum (Pt) as cathode, showed a low value of 9.3 kJmol<sup>-1</sup>, explained by the facility of transport of protons in organized middle the ionic liquid. The hydrogen evolution reaction (HER) in aqueous solutions of TEA-PS.BF<sub>4</sub> IL (0.1 M) using different cathodes (platinum (Pt), nickel (Ni), 304 stainless steel (SS) or glassy carbon (GC)), made it possible to compare the catalytic effect of IL on different cathode materials. Moreover, the effect catalytic of ionic liquid (IL) compared to a solution of hydrochloric acid (HCl) at the same pH (0.8) was also reported. Among all cathode materials studied, a lower activation energy was observed (8.7 kJmol<sup>-1</sup>) when using glassy carbon as cathode. The determination of Tafel parameters for different cathodes in the middle of TEA-PS.BF<sub>4</sub> LI showed the influence of electrode material in the reaction mechanism, both the charge transfer process as in the H<sub>2</sub> desorption process.

# 1. INTRODUÇÃO

A sustentabilidade global depende de um equilíbrio de múltiplos fatores, incluindo as fontes de energia e a produção da poluição ambiental<sup>3</sup>. Frente ao cenário que envolve aumento do consumo de energia e a grande utilização de fontes de energia não renováveis gerando CO<sub>2</sub>, estão sendo desenvolvidos projetos com a finalidade de explorar recursos energéticos naturais renováveis e não poluentes. Como recursos naturais podem ser utilizados o sol, o vento e a água como fontes de energia solar, eólica e hidráulica, respectivamente. A utilização do hidrogênio como um vetor energético produzido a partir de fontes renováveis (hidráulica, eólica e solar fotovoltaica), transformando eletricidade em energia transportável e armazenável, vem sendo avaliada como uma das formas mais eficientes e ambientalmente interessantes, principalmente quando associada à utilização de células a combustível<sup>1,2</sup>.

O Brasil é um país extremamente vasto e rico em recursos energéticos naturais, sendo a energia hidráulica amplamente utilizada para geração de energia elétrica. Essa energia elétrica, apesar de ser produzida por recursos naturais não poluentes, apresenta algumas características desfavoráveis: ela é distribuída através de linhas de transmissão, o que apresenta uma dificuldade de infraestrutura para a alimentação de locais remotos, e a energia fornecida pela central elétrica deve ser consumida em linha, pois não há possibilidade de estocar em grande escala a eletricidade produzida em excesso. Assim, um meio de se estocar esta energia é utilizando o gás hidrogênio, que tem uma elevada capacidade energética.

O hidrogênio pode ser produzido através da reforma de hidrocarbonetos ou alternativamente pela eletrólise da água. A reforma de combustíveis fósseis gera hidrogênio que necessita ser purificado para viabilizar seu uso como combustível em células a combustível, pois se encontra misturado com outros gases contaminantes (principalmente CO e CO<sub>2</sub>, e moléculas contendo S e N), e não representa uma solução frente à diminuição das reservas naturais de fontes fósseis<sup>4</sup>. A maior desvantagem desse processo é a fração de gás CO que fica junto com o hidrogênio e, mesmo sendo em pequena quantidade, pode comprometer a atividade catalítica da platina nas células a combustível.

Por outro lado, a eletrólise da água é um processo simples, de uma única etapa, que não agride o meio ambiente. Esse processo produz hidrogênio e oxigênio por dissociação da

molécula de água através da passagem de corrente elétrica no sistema. A energia elétrica necessária para a dissociação da molécula de água pode ser gerada a partir de fontes de energia renováveis. O tipo de energia renovável dependerá da disponibilidade energética de cada região onde poderá ser realizado o processo de eletrólise, explorando a riqueza local. Como citado anteriormente, o Brasil tem uma ampla capacidade de gerar energia hidráulica. Além da energia hidráulica que é aproveitada, existe uma parte desta energia que é desperdiçada<sup>5</sup> e pode ser utilizada na geração de gás hidrogênio.

A eletrólise da água é feita convencionalmente utilizando um eletrólito alcalino a uma temperatura de 80 °C e eletrodos de metais nobres como a platina. Porém, este sistema possui várias limitações, tais como o eletrólito ser altamente corrosivo nesta temperatura de operação, e os custos elevados, o que limitam sua utilização para substituir o petróleo.

O grande desafio da produção de hidrogênio a partir da eletrólise da água é encontrar novos materiais que possam ser utilizados como eletrólitos e eletrodos que mostrem um elevado desempenho com um baixo custo.

Neste contexto, Líquidos Iônicos (LIs) são sais fundidos abaixo de 100 °C, sendo constituídos por espécies iônicas, cátions e ânions. Estes são fracamente coordenantes e não conseguem formar retículos cristalinos como ocorre comumente nos sais inorgânicos. Os LIs são considerados solventes verdes por não apresentarem toxicidade e possuírem uma baixa ou nenhuma pressão de vapor e uma elevada estabilidade química. Suas propriedades físico-químicas possibilitam seu emprego em várias reações químicas, principalmente pelo fato de poderem ser reciclados. Os LIs demonstraram elevado desempenho em reações de geração de energia limpa, mais especificamente como eletrólitos na produção de hidrogênio via eletrólise da água e em células a combustível<sup>2,4,6-8</sup>.

A presente proposta de trabalho consiste na utilização de novos líquidos iônicos para a produção de hidrogênio via eletrólise da água, como eletrólitos de sais orgânicos e outros metais como eletrocatalisadores, em processos em temperatura ambiente. Os sais orgânicos que serão testados são compostos de baixo custo e terão seus desempenhos comparados ao KOH utilizado convencionalmente. Uma característica desses novos eletrólitos é poderem

operar num sistema à temperatura ambiente e não serem agressivos aos demais materiais que compõem o eletrolisador, como novos eletrocatalisadores de metais não nobres.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

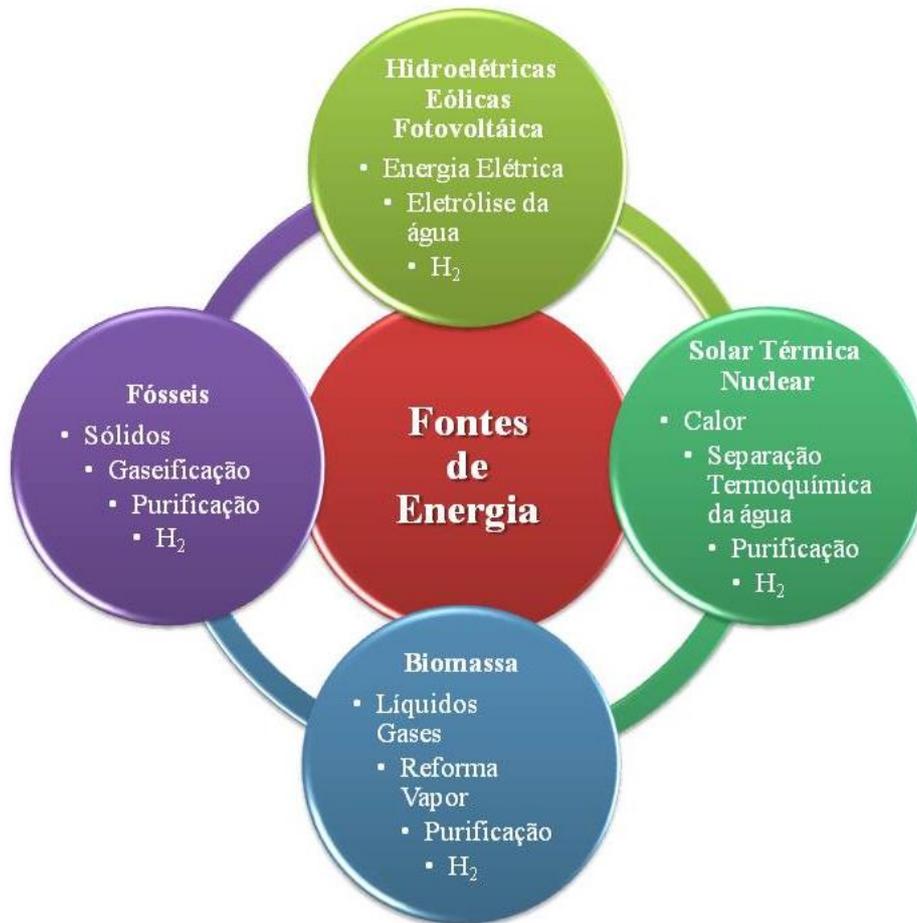
### 2.1 Eletrólise da água

O hidrogênio é considerado como a melhor alternativa ao combustível fóssil a fim de garantir a sustentabilidade da energia. No entanto, neste momento, 96% de hidrogênio ainda é produzido a partir de fontes de hidrocarbonetos, tais como o gás natural, petróleo e carvão. Ao longo do tempo, este cenário não será aceitável, sendo necessária a produção de hidrogênio através de fontes renováveis, Figura 1. Neste contexto, o hidrogênio deve ser produzido através de processos limpos, simples, que utilizem fontes renováveis, a fim de evitar completamente as emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Uma das possibilidades para a produção de hidrogênio é a eletrólise da água, que possui uma série de vantagens tais como alta pureza, não poluente e abundância de fontes<sup>9-11</sup>.

A utilização da tecnologia de produção de hidrogênio através da eletrólise da água contempla a função de uso como vetor mas, mais do que isto, modifica profundamente a característica das células a combustível (CaC). A opção pela utilização de eletrodos de metais nobres, como rutênio (Ru) ou molibdênio (Mo), está ligada à necessidade de resistência aos contaminantes usualmente presentes no hidrogênio sintetizado pela reação de reforma de combustíveis fósseis. Atualmente, a maior parte do hidrogênio disponível é originária dessas reações de reforma catalítica. O hidrogênio oriundo de reforma contém quantidades variáveis de contaminantes como o monóxido de carbono, que atua como forte veneno de catalisadores presentes nos eletrodos de células a combustível. Uma visão de futuro premiando uma tecnologia totalmente limpa constituída por um ciclo energético que passa pelo hidrogênio da eletrólise e que retorna à forma de água pela reação inversa ocorrendo em células a combustível é considerada fator de sustentabilidade exigido pela sociedade moderna<sup>4,5,12-17</sup>.

Diversos métodos de produção de hidrogênio têm sido descritos ao longo do tempo, tal como apresentado por S. Dunn<sup>18</sup>, e a opção da eletrólise da água tem ganhado espaço por razões econômicas e sobretudo ambientais, como as patentes de J. M. Monn e colaboradores entre outras<sup>19-24</sup>, nas quais a opção de uso de líquidos iônicos como meio condutor é considerada vantajosa. Estas patentes descrevem o líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, BMI.BF<sub>4</sub>, que mostrou ser um bom meio condutor para a eletrólise da água

realizada com diferentes eletrocatalisadores. O BMI.BF<sub>4</sub> foi descrito como um eletrólito conveniente para o sistema, uma vez que poderia substituir soluções alcalinas altamente corrosivas e, assim, a produção de hidrogênio ocorreria sem a degradação dos materiais de construção dos equipamentos envolvidos no sistema <sup>19,23,25</sup>.

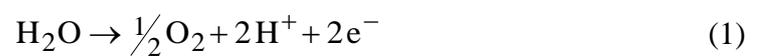


**Figura 1** – Fontes para geração de hidrogênio.

### 2.1.1 Termodinâmica da eletrólise da água

As semi reações que ocorrem no ânodo e no cátodo durante a eletrólise em meio ácido podem ser escritas das seguintes formas:

Ânodo (+):



Cátodo (-):



A reação global da eletrólise da água é escrita como:



O potencial mínimo necessário para a ocorrência da reação é dado por:

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} \quad (4)$$

sendo que  $\Delta G^\circ$  = variação da energia livre de Gibbs padrão molar é dado por

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (5)$$

onde

$\Delta H^\circ$  = variação da entalpia padrão molar de decomposição da água líquida

$$\Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = 285,57 \text{ kJmol}^{-1}$$

T = temperatura absoluta

$\Delta S^\circ$  = variação de entropia padrão molar de formação da água líquida

As entropias absolutas das espécies químicas envolvidas são:

$$S^\circ_{\text{H}_2} = 130,46 \text{ Jmol}^{-1}, S^\circ_{\text{O}_2} = 204,83 \text{ Jmol}^{-1} \text{ e } S^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = 69,87 \text{ Jmol}^{-1}$$

de acordo com o 3º Princípio da Termodinâmica:

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{H}_2} + \frac{1}{2}S^\circ_{\text{O}_2} - S^\circ_{\text{H}_2\text{O}} \quad (6)$$

$$\Delta S^\circ = 130,46 + \frac{204,83}{2} - 69,87 = 163,01 \text{ Jmol}^{-1}$$

então

$$\Delta G = 285,57 - 298 \times 163,01 \times 10^{-3} = 236,95 \text{ kJmol}^{-1}$$

A diferença entre os termos  $\Delta G^\circ$  (variação de energia de Gibbs da reação) e  $\Delta H^\circ$  (variação da entalpia da reação) provém da diferença de entropia do processo global e deve ser balanceada suprindo ou removendo-se calor do sistema (e não por conversão à eletricidade)<sup>26</sup>.

O potencial de equilíbrio da reação é dado por:

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF^\circ} \quad (7)$$

Já o potencial termoneutro ( $E_t^\circ$ ), onde não há troca de calor entre o sistema e meio ambiente, é representado por:

$$E_t^\circ = -\frac{\Delta H^\circ}{nF} \quad (8)$$

onde

$n$  é o número de elétrons transferidos na reação

$F$  é a constante de Faraday (= 96489 coulombs)

$\Delta G^\circ$  é a variação de energia livre de Gibbs padrão molar de decomposição da água

$\Delta H^\circ$  é a variação de entalpia padrão molar de decomposição da água

Para a eletrólise da água, considerando os valores de  $\Delta G^\circ$  e  $\Delta H^\circ$  fornecidos anteriormente, e substituindo na Eq. (7), o potencial de equilíbrio é:

$$E^{\circ} = -236,5 \times 10^3 / 2 \times 96489 = -1,228 \text{ V} \approx -1,23 \text{ V}$$

O potencial térmico, calculado através da Eq. (8), tem o valor de:

$$E_t^{\circ} = -285,57 \times 10^3 / 2 \times 96489 = -1,479 \text{ V} \approx -1,48 \text{ V}$$

Esses resultados mostram que:

- A eletrólise da água não ocorre para potenciais superiores a  $E^{\circ}$ ,
- Para potenciais entre  $E^{\circ}$  e  $E_t^{\circ}$ , a eletrólise ocorre, desde que o calor seja fornecido ao sistema,
- Para potenciais abaixo de  $E_t^{\circ}$ , o calor é liberado pelo sistema.

A diferença entre o potencial necessário para a operação de uma célula de eletrólise, a uma determinada pressão e temperatura, e o potencial mínimo estabelecido termodinamicamente para as mesmas condições, é chamado de sobrepotencial ou sobrevoltagem. Os seguintes efeitos são os principais responsáveis pelo sobrepotencial <sup>26</sup>:

- Queda da condutividade do meio iônico, causada pela concentração de íons junto aos eletrodos;
- Solvatação dos íons, reduzindo grandemente a mobilidade iônica;
- Cinética de reação lenta nos eletrodos;
- Acúmulo de gases produzidos junto aos eletrodos, reduzindo a área disponível para a reação.

Desta forma, o potencial operacional de uma célula é dado pela seguinte expressão:

$$V = E^{\circ} + \eta_C + \eta_A + IR \quad (9)$$

onde

$V$  = potencial operacional

$E^{\circ}$  = potencial mínimo teórico (ou potencial reversível)

$\eta_C$  = sobrepotencial catódico

$\eta_A$  = sobrepotencial anódico

$I$  = corrente na célula

$R$  = resistência da célula

O termo  $IR$  refere-se à queda de potencial devido à resistência elétrica da célula de eletrólise e depende dos seguintes fatores: condutividade do meio eletrolítico, distância entre eletrodos, condutividade dos eletrodos e resistência de contato entre componentes da célula.

Os termos  $E$ ,  $\eta_C$ ,  $\eta_A$  e  $IR$  diminuem consideravelmente com o aumento da temperatura, levando a um potencial menos negativo. Por outro lado, o aumento da temperatura provoca uma maior evaporação da água do eletrólito, causa o aumento da corrosão e diminui a resistência dos materiais utilizados na construção das células, reduzindo assim a sua vida útil.

Durante a eletrólise da água, a produção de  $H_2$  no cátodo requer a aplicação de um sobrepotencial catódico, que tem a seguinte definição:

$$\eta_C = d(\Delta\phi) = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{equilíbrio}} \quad (10)$$

Como  $E_{\text{aplicado}}$  deve ser menor (mais negativo) que  $E_{\text{equilíbrio}}$ ,  $E_{\text{aplicado}}$  é escrito como:

$$E = \Delta\phi = \Delta\phi_M - \Delta\phi_S \quad (11)$$

onde

$\Delta\phi_M$  = diferença de potencial mutável

$\Delta\phi_S$  = diferença de potencial fixo

ou

$$\eta_C = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{equilíbrio}} \quad \text{ou} \quad E_{\text{aplicado}} = \eta_C + E_{\text{equilíbrio}} \quad (12)$$

A corrente de troca catódica, no  $E_{\text{equilíbrio}}$ , tem a forma:

$$i_0^{\leftarrow} = nFk_C \exp\left(\frac{-\alpha nFE_{\text{eq}}}{RT}\right) c_i \quad (13)$$

onde

$n$  = número de mols

$F$  = constante de Faraday (= 96489 coulombs)

$k_C$  = constante de taxa eletroquímica da reação de redução

$E_{\text{eq}}$  = potencial de equilíbrio

$\alpha$  = coeficiente de transferência de carga

$R$  = constante dos gases

$T$  = temperatura absoluta

$c_i$  = concentração da espécie eletroativa

Para a condição de desequilíbrio  $\eta_c + E_{\text{eq}}$ , a corrente catódica que fluirá é:

$$i^{\leftarrow} = nFk_C \exp\left(\frac{-\alpha nFE_{\text{eq}}}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\alpha nF\eta_C}{RT}\right) \quad (14)$$

A corrente de troca anódica é dada por:

$$i_0^{\leftarrow} = nFk_A \exp\left((1-\alpha)\frac{nFE_{\text{eq}}}{RT}\right) \quad (15)$$

Para a condição de desequilíbrio  $\eta_A + E_{\text{eq}}$ , a corrente de troca anódica é:

$$\vec{i}_0 = nFk_C \exp\left(\frac{(1-\alpha)nFE_{eq}}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta_C}{RT}\right) \quad (16)$$

Agrupando, na condição de desequilíbrio:

$$\overleftarrow{i} = i_0 \exp\left(\frac{-\alpha nF\eta_C}{RT}\right) \quad (17)$$

$$\vec{i} = i_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta_C}{RT}\right) \quad (18)$$

Podemos assim observar que, à medida que  $\eta_C$  aumenta negativamente, a densidade de corrente no sentido catódico, ou da redução, aumenta. Já a densidade de corrente do sentido anódico, ou da oxidação, diminui.

Consequentemente fluirá entre os eletrodos de trabalho e o contra-eletrodo uma corrente líquida catódica, dada por:

$$i = \left| \overleftarrow{i} \right| - \vec{i} = i_0 \left[ \exp\left(\frac{-\alpha nF\eta_C}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta_C}{RT}\right) \right] \quad (19)$$

Esta é a equação de Butter-Volmer<sup>27</sup>, que relaciona a densidade de corrente líquida de uma reação eletroquímica com o sobrepotencial. A relação que existe entre o sobrepotencial aplicado e corrente é do tipo exponencial e alguns casos devem ser considerados:

Quando o sobrepotencial é grande:

$$i_C = i_0 \left[ \exp\left(\frac{-\alpha nFE_{eq}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta_C}{RT}\right) \right] \quad (20)$$

$$i_C = i_0 \exp\left(\frac{-\alpha nF\eta_C}{RT}\right) \quad (21)$$

Ou seja, a corrente de oxidação é tão pequena frente à de redução que praticamente só essa prevalece para a corrente líquida total  $i_c$ .

$$i_C = i_0 \exp\left(\exp\left(\frac{-\alpha n F \eta_C}{RT}\right)\right) \quad (22)$$

Quando  $\ln$  são aplicados em ambos os lados:

$$\ln i_C = \ln\left(i_0 \exp\left(\frac{-\alpha n F \eta_C}{RT}\right)\right) \quad (23)$$

ou

$$\ln i_C = \ln i_0 - \ln\left(\frac{-\alpha n F}{RT}\right) \eta_C \quad (24)$$

Está equação é conhecida como equação de Tafel para a redução<sup>27</sup>. Somente  $i_c$  e  $\eta_c$  são variáveis, então a equação tem a forma:

$$\ln i_C = a - b \eta_C \quad (25)$$

$a$  = constante de Tafel = coeficiente linear da reta de Tafel, o qual permite determinar experimentalmente a corrente de troca do processo catódico,  $i_0$ . Quanto maior a corrente de troca, menor a energia de ativação para o processo, podendo, então, ser avaliado o efeito eletrocatalítico.

$b$  = constante de Tafel = coeficiente angular da inclinação de Tafel, que indica a sobrepolarização necessária para a corrente catódica aumentar em dez vezes o seu valor. Quanto menor o coeficiente angular  $b$ , maior a atividade eletrocatalítica.

$$b = \frac{-\alpha n F}{RT} \quad (26)$$

Se olharmos novamente as semi reações (Eq.(1) e (2)) da eletrólise em meio ácido, podemos ver que a adsorção do átomo de hidrogênio, formado pela reação:



desempenha uma função fundamental no mecanismo da reação do hidrogênio, ocasionando mudanças, tanto termodinamicamente como cineticamente, na reação.

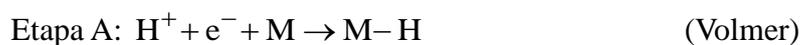
A adsorção dos átomos de hidrogênio na superfície torna possível rotas alternativas de reação, sendo que dois mecanismos são considerados importantes <sup>27</sup>:

### Mecanismo I:



ou

### Mecanismo II:



onde a adsorção dos átomos de hidrogênio é descrita de modo a enfatizar a importância do material do eletrodo na determinação das propriedades de ligação. É possível notar que ambos os mecanismos requerem a formação e então a clivagem das ligações M-H.

#### 2.1.1.1 Etapa A como etapa lenta

A formação do átomo de hidrogênio adsorvido como primeira etapa é encontrada em ambos os mecanismos. Por isso, o mecanismo global não pode ser a etapa determinante da velocidade. A velocidade da etapa determinante pode ser escrita como <sup>27</sup>:

$$v_A = k_A C_{\text{H}^+} (1-\theta) \quad (31)$$

onde

$\vec{k}_A$  = a constante da velocidade da etapa A

$C_{H^+}$  = concentração de  $H^+$

A velocidade de reação  $\vec{v}_A$  depende da concentração das espécies eletroativas e da fração da superfície livre dos átomos de hidrogênio adsorvidos e portanto disponível para a reação. Se a etapa B ou C são sempre mais rápidas comparadas à etapa A,  $\theta$  pode ser pequeno e  $(1-\theta) \rightarrow 1$ . Sendo assim, a densidade de corrente para este mecanismo pode ser escrita como:

$$I = Fk_A \vec{C}_{H^+} \quad (32)$$

ou

$$I = Fk_A C_{H^+} \exp \left( \frac{-\alpha_A F}{RT} E \right) \quad (33)$$

onde

$\alpha_A$  = coeficiente de transferência para a etapa A. Aplicando *log* em ambos os lados temos:

$$\log I = \log F k_A + \log C_{H^+} - \frac{\alpha_A F}{2,3RT} E \quad (34)$$

Podemos ver que a corrente é de primeira ordem e, assumindo que o coeficiente de transferência,  $\alpha_A = 0,5$ , a inclinação de Tafel é igual a:

$$\frac{\partial \log I}{\partial E} = 120 \text{ mVdec}^{-1} \quad (35)$$

### 2.1.1.2 Mecanismo I, etapa determinante da velocidade - reação B

Neste caso, a corrente é dada como <sup>27</sup>:

$$I = 2 F k_B \theta^2 \quad (36)$$

onde

$k_B$  = constante de velocidade química

A cobertura dos átomos de hidrogênio,  $\theta$ , pode, no estado estacionário, estar em quase equilíbrio:

$$\frac{d\theta}{dt} = 0 \quad (37)$$

ou

$$\overset{\rightarrow}{v}_A = \overset{\leftarrow}{v}_A + \overset{\rightarrow}{v}_B \quad (38)$$

De fato,  $\overset{\leftarrow}{v}_A < \overset{\rightarrow}{v}_B$  sob todas condições e, perto do potencial de equilíbrio, podemos considerar a etapa A em equilíbrio ( $\overset{\rightarrow}{v}_A = \overset{\leftarrow}{v}_A$ ), ou

$$k_A C_{H^+} (1 - \theta) = k_A \theta \quad (39)$$

e ainda

$$\vec{k}_A C_{H^+} (1-\theta) \exp\left(\frac{-\alpha_A F}{RT} E\right) = k'_A \theta \exp\left(\frac{\left(1-\alpha_A\right) F}{RT} E\right) \quad (40)$$

assim, conseguimos simplificar para

$$\frac{1-\theta}{\theta} = K_{C_{H^+}} \exp\left(-\frac{F}{RT} E\right) \quad (41)$$

onde  $K = k'_A/k_A$ , e rearranjando a expressão temos

$$\theta = \frac{K_{C_{H^+}} \exp\left(-\frac{F}{RT} E\right)}{1 + K_{C_{H^+}} \exp\left(-\frac{F}{RT} E\right)} \quad (42)$$

Próximo ao potencial de equilíbrio,  $K_{C_{H^+}} \exp\left(-\frac{F}{RT} E\right) \ll 1$ , sendo assim

$$\theta \cong K_{C_{H^+}} \exp\left(-\frac{F}{RT} E\right) \quad (43)$$

e substituindo na equação (38) temos

$$I = 2 F k_B K_{C_{H^+}}^2 \exp\left(-\frac{F}{RT} E\right) \quad (44)$$

ou

$$\log I = \log 2Fk_B K^2 + 2 \log C_{H^+} - \frac{2F}{2,3RT} E \quad (45)$$

Para este mecanismo, a inclinação de Tafel tem valor igual a 30 mVdec<sup>-1</sup> e a corrente varia em função do quadrado da concentração dos íons H<sup>+</sup>.

### 2.1.1.3 Mecanismo II, etapa determinante da velocidade - reação C

A velocidade da reação C é dada por<sup>27</sup>:

$$v_C = k_{C_{H^+}} \theta \quad (46)$$

uma vez que a velocidade depende da concentração de íons H<sup>+</sup> e da fração da superfície coberta por M-H. O  $k_C$  é novamente dependente do potencial, desde de que a reação C envolve a transferência de elétrons. Duas formas simples para expressar a velocidade podem ser obtidas para baixos e altos sobrepotenciais.

Para baixos potenciais  $v_{A \rightarrow} v_C$  e  $v_{A \leftarrow} v_C$ , e a fração coberta,  $\theta$ , pode ser novamente encontrada aplicando o mesmo argumento mencionado anteriormente no item 2.1.1.2. A cobertura  $\theta$  pode ser dada pela eq. (45), e a corrente para este mecanismo é dado por

$$I = 2Fk_C K_{C_{H^+}}^2 \exp\left(-\frac{F}{RT} E\right) \exp\left(-\frac{\alpha_C F}{RT} E\right) \quad (47)$$

$$= 2Fk_C K_{C_{H^+}}^2 \exp\left(-\frac{\left(1 - \alpha_C\right) F}{RT} E\right) \quad (48)$$

Aplicando log em ambos dos lados, temos que

$$\log I = \log 2Fk_C K + 2 \log c_{H^+} - \frac{\left(1 - \alpha_C\right) F}{2,3RT} E \quad (49)$$

e a inclinação de Tafel, assumindo  $\alpha_C = 0,5$ , tem um valor de  $40 \text{ mVdec}^{-1}$ , enquanto que a corrente varia em função do quadrado da concentração dos íons  $H^+$ .

Para altos sobrepotenciais  $v_C \gg v_A$  e assim  $\theta$  pode ser obtido desde que  $v_A \cong v_C$  ou

$$k_A c_{H^+} (1 - \theta) \exp\left(-\frac{\alpha_A F}{RT} E\right) = k_C \theta \exp\left(-\frac{\alpha_C F}{RT} E\right) \quad (50)$$

Então, assumindo que  $\alpha_A = \alpha_C$ ,  $\theta$  é claramente independente do potencial, e a corrente do mecanismo é expressa por

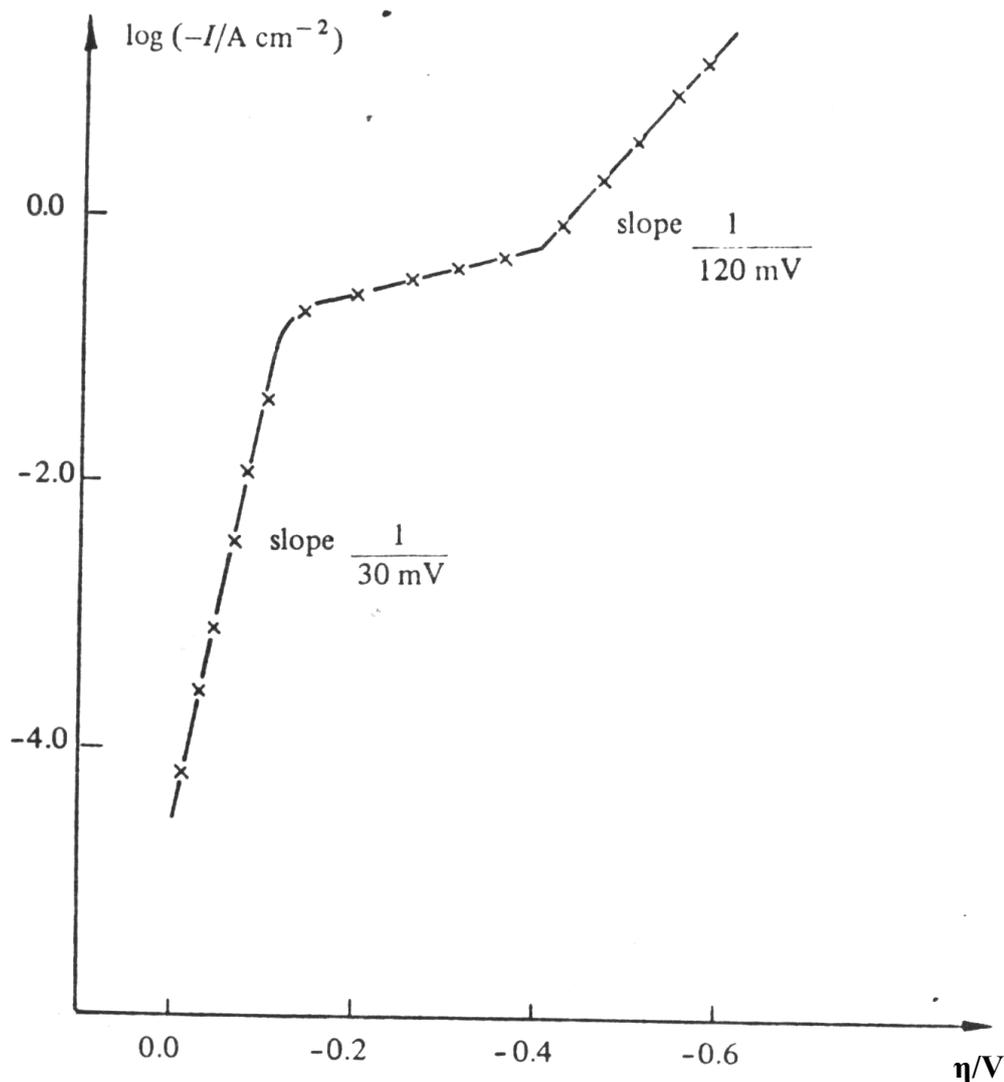
$$I = 2Fk_C K c_{H^+} \exp\left(-\frac{\alpha_C F}{RT} E\right) \quad (51)$$

ou

$$\log I = \log 2Fk_C K + \log c_{H^+} - \frac{\alpha_C F}{2,3RT} E \quad (52)$$

A reação é de primeira ordem tendo o valor da inclinação de Tafel igual a  $120 \text{ mVdec}^{-1}$ .

1.



**Figura 2** – Características no estado estacionário  $1-\eta$  para catodo de Pt em  $5 \text{ molL}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

A Tabela 1 resume os mecanismos citados anteriormente. Enquanto que os mecanismos e as diferentes etapas determinantes das velocidades levam a valores de ordem de reações e da inclinação de Tafel, as observações experimentais não são totalmente diagnósticas para a determinação da cinética da reação porque diferentes mecanismos podem levar aos mesmos valores. Além disso, há muitas outras possibilidades de mecanismos que os discutidos anteriormente. Por outro lado, o comportamento descrito pelos dados na Tabela 1 é frequentemente observado. A platina é um exemplo de um material catódico em que duas regiões de Tafel são observadas, Figura 2. Perto do potencial de equilíbrio, a reta de Tafel tem uma inclinação de  $30 \text{ mVdec}^{-1}$ , enquanto que em altos sobrepotenciais, na região mais linear, a inclinação é de  $120 \text{ mVdec}^{-1}$  <sup>27</sup>.

**Tabela 1** – Inclinação de Tafel e ordem de reação para 4 mecanismos para a redução do hidrogênio <sup>27</sup>.

Mecanismo	Etapa da determinante de velocidade	Sobrepotencial	Inclinação de Tafel (mVdec <sup>-1</sup> )	Ordem da Reação $\left(\frac{\partial \log I}{\partial \log C_{H^+}}\right)_E$
I ou II	A	Todos	120	1
I	B	Baixos	30	2
II	C	Baixos	40	2
II	C	Altos	120	1

Portanto, a determinação dos parâmetros de Tafel, como a inclinação e a corrente de troca, pode ajudar a elucidar o mecanismo cinético da reação de redução dos íons H<sup>+</sup> e o efeito do material eletrodico ou de ativadores iônicos na eletrocatalise da reação.

#### 2.1.1.4 Energia de Ativação para a reação de produção de H<sub>2</sub>

A velocidade de reação,  $v$ , é diretamente proporcional à concentração dos reagentes e em função da ordem da reação.

A constante de proporcionalidade,  $k_C$ , é denominada constante cinética da reação e pode ser definida pela Equação de Arrhenius:

$$k_C = A e^{-E_a/RT} \quad (53)$$

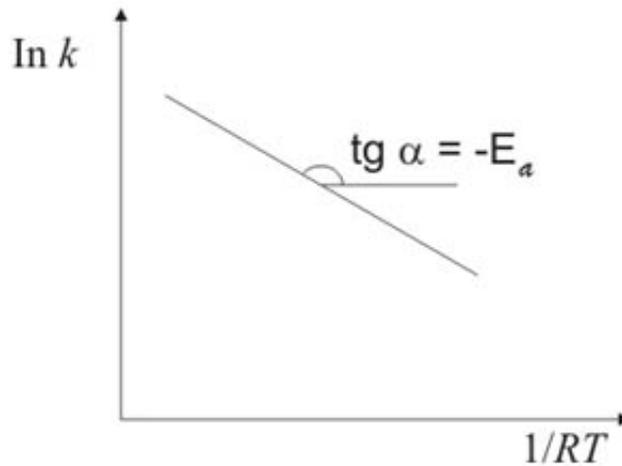
Tomando o logaritmo natural da equação de Arrhenius, obtemos:

$$\ln k_C = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (54)$$

resultando numa equação de uma reta, onde, A = fator pré-exponencial ou “fator de frequência”, que corresponde a uma medida da velocidade em que as colisões ocorrem

independente das suas energias, corresponde à interseção da reta com o eixo vertical em  $T^{-1} = 0$  (Figura3) <sup>28</sup>;  $E_a$  = energia de ativação para o processo, obtida a partir do coeficiente angular da reta;  $R$  = constante dos gases;  $T$  = temperatura absoluta.

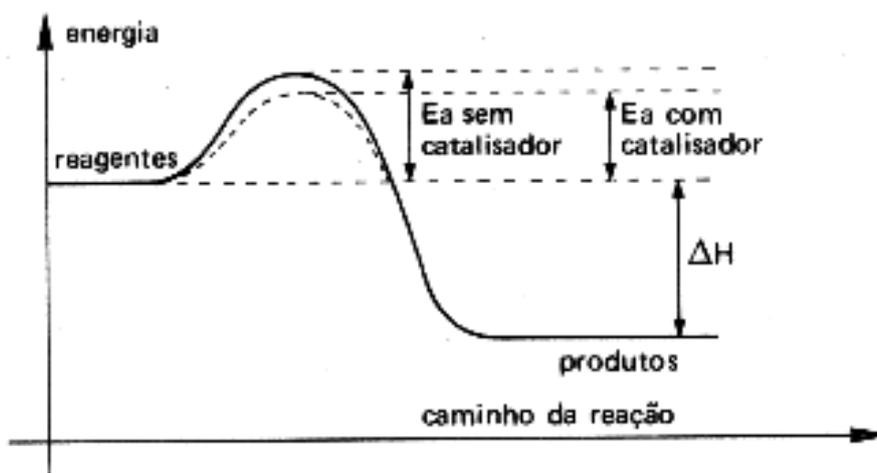
Se a reação em estudo seguir o comportamento de Arrhenius, o gráfico  $\ln k_C \times T^{-1}$  será linear como mostra a Figura 3.



**Figura 3** – Gráfico de  $\ln k_C$  versus  $T^{-1}$  é uma reta quando a reação segue o comportamento descrito pela equação de Arrhenius (Eq. (53)).

A energia de ativação pode ser obtida a partir da inclinação da reta obtida.

A função do eletrocatalisador na reação de eletrólise da água é diminuir a energia de ativação do processo, como mostra a Figura 4, aumentando a corrente de troca catódica (Eq. (13)) e diminuindo a sobre polarização necessária para a produção do  $H_2$  (Eq. (19)).



**Figura 4** – Perfil da energia potencial para uma reação exotérmica. A altura da barreira entre os reagentes e os produtos é a energia de ativação.

### 2.1.2 Células Eletroquímicas

Uma célula eletroquímica consiste principalmente em eletrodos e eletrólitos, juntos em um dispositivo. Três eletrodos são normalmente utilizados: o eletrodo de trabalho que define a interface em estudo, o eletrodo de referência que mantém um potencial de referência constante e um contraeletrodo que abastece a corrente <sup>27</sup>.

- **Eletrodo de trabalho:** os projetos do eletrodo de trabalho são diversos. Normalmente em experimentos para estudos do mecanismo e cinética da reação, o eletrodo de trabalho é uma pequena esfera, um pequeno disco ou um pequeno fio, mas também pode ser uma folha metálica, um cristal de um semicondutor ou metal, entre outros. O eletrodo é utilizado em uma vasta gama de processos, tais como a formação de óxidos e complexos, evolução de hidrogênio e oxigênio, decomposição de solventes, dependendo dos produtos e reagentes a serem estudados. Uma importante classe de eletrodos de trabalho é o mercúrio e eletrodos de amálgamas, sendo líquidos, têm superfícies homogêneas reprodutíveis<sup>27</sup>.

- **Contra-eletrodo:** a proposta do contra-eletrodo é suprir a corrente requerida pelo eletrodo de trabalho sem nenhuma limitação à resposta medida da célula. É essencial que o processo do eletrodo para decomposição de um eletrólito ou a oxidação ou redução de um componente do eletrólito ocorra rapidamente ao fluxo de corrente sem a necessidade de um grande sobrepotencial<sup>27</sup>.

- **Eletrodo de referência:** o papel do eletrodo de referência é fornecer um potencial fixo que não varie durante o experimento (independente da densidade de corrente). Em muitos casos é necessário relacionar o potencial do eletrodo de referência a outras escalas<sup>27</sup>.

### 2.1.3 Eletrodos

O potencial necessário para decompor a molécula de água é aproximadamente - 1,23 V em condições de laboratório. No entanto, é necessário um potencial mais elevado, negativamente, na eletrólise, como resultado dos sobrepotenciais das reações eletroquímicas.

Em eletrólises industriais de grande porte, onde são utilizados grandes correntes, qualquer pequeno aumento no potencial da célula leva a um aumento de centenas ou mesmo milhares de Watts na demanda de energia do sistema e consumo, de acordo com a lei de Ohm:

$$V = RI \quad (55)$$

onde

V = diferença de potencial (V)

I = corrente elétrica (A)

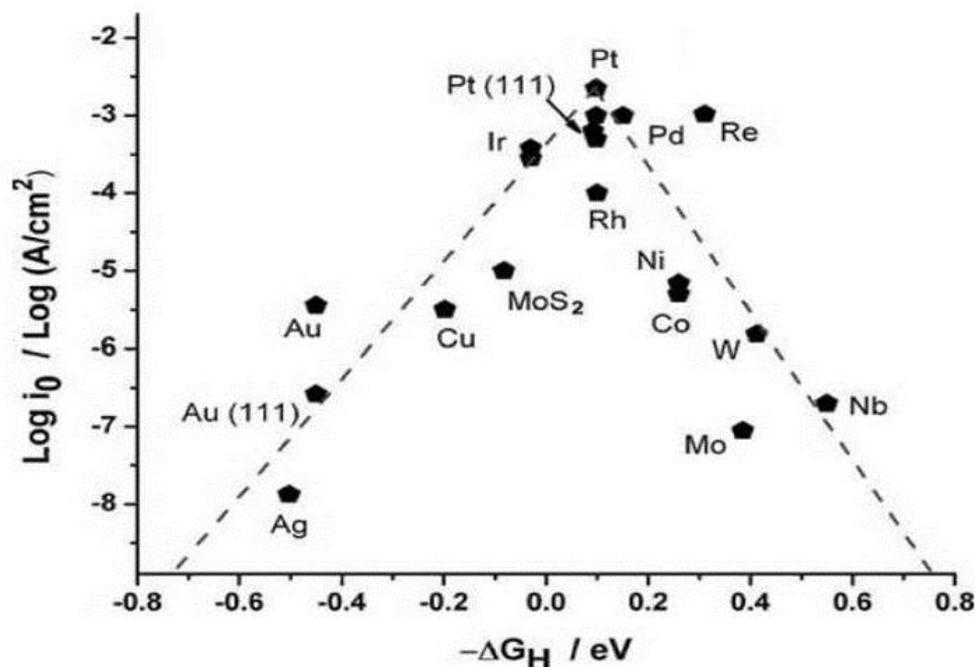
R = resistência elétrica ( $\Omega$ )

Por isso, muitos estudos têm se dedicado à pesquisa de materiais eletrocatalíticos de baixo custo, com boa atividade eletrocatalítica, levando assim a diminuição dos sobrepotenciais das reações dos eletrodos e tornando a produção de H<sub>2</sub>, conseqüentemente, mais eficiente e mais econômica.

A eletrocatalise é definida como o efeito do material catalítico, utilizado como eletrodo, sobre a velocidade da reação. As implicações da eletrocatalise são importantes na indústria, uma vez que leva ao aumento da produção do hidrogênio a baixo custo. Isto envolve o conceito da redução da energia de ativação e/ou mudança do mecanismo de reação. O efeito do material eletrocatalítico pode ser real ou aparente. Se a origem do efeito obtido é a estrutura da superfície e composição química do material, isto é uma verdadeira eletrocatalise,

ou eletrocatalise real. Se a origem do efeito está relacionada com o aumento da área da superfície do material, isto é conhecido como eletrocatalise aparente. Vários materiais têm sido usados como eletrodos em eletrolisadores, tendo cada material diferentes níveis de atividade catalítica, resistência elétrica, resistividade à corrosão e tempo de vida útil<sup>29-34</sup>.

O material catódico mais empregado para a produção de hidrogênio através da eletrólise da água é a platina, devido a sua alta atividade catalítica. Através no gráfico Volcano, Figura5, a atividade catalítica dos eletrodos pode ser avaliada. A figura representa a densidade de corrente de troca em função da energia livre de Gibbs de adsorção do hidrogênio ( $\Delta G_H$ , em eV) sobre a superfície do material.



**Figura 5-** Correlação entre a densidade de corrente de troca (escala logarítmica) em função da energia livre de Gibbs relativa.

De acordo com o gráfico *volcano* (Figura5), a maior atividade catalítica é observada para a Pt e materiais nos quais ocorre uma interação razoável entre hidrogênio adsorvido e a superfície. Dentre os materiais que apresentam tendência catalítica similar à apresentada pela Pt o Ni é o material que apresenta a melhor relação custo/benefício e por isso, se popularizou como cátodo na HER mas sofre desativação durante a eletrólise alcalina.

O preço elevado e a fonte limitada de Pt são sérias barreiras para uma maior utilização. Outros eletrodos metálicos são comumente empregados para a eletrólise da água, mas sofrem efeitos da corrosão e, conseqüentemente, possuem um tempo de vida curto<sup>30</sup>. Por isso, mais atenção tem sido dedicada a eletrodos tipo Raney (um catalisador sólido composto por grãos muito finos de uma liga de níquel-alumínio), obtidos por lixiviação de metais ativos seletivos como zinco e alumínio. A lixiviação cáustica do Zn é acompanhada por perdas de volume que conduzem à formação de rachaduras e poros, dando origem a uma superfície catalítica altamente porosa adequada para utilização na eletrólise de água<sup>32,34</sup>.

O níquel, quando combinado com outros materiais, tem sido considerado um dos mais importantes materiais na produção do hidrogênio devido ao seu custo, resistência a corrosão e redução do sobrepotencial, gerando uma ótima aplicação eletrocatalítica<sup>32,35-37</sup>.

Um exemplo do desempenho desses eletrocatalisadores na eletrólise da água foi mostrado por M. P. M. Kaninski e colaboradores<sup>38</sup> onde foi possível comparar a atividade eletrocatalítica para a produção de hidrogênio através da eletrólise alcalina. Os materiais eletrocatalíticos utilizados foram o cobalto (Co) e o vanádio (V), que foram eletrodepositados sobre um eletrodo de Ni. As medidas estáticas de polarização revelaram que as taxas de densidade de corrente de Ni - Co e Ni - Co - V são aumentadas quando comparados com os valores apresentados pelo Ni. Os autores concluíram que os eletrodos eletrodepositados (Ni-Co e Ni-Co-V) tiveram um comportamento melhor se comparado ao eletrodo de Ni devido ao aumento da área superficial ativa ocasionado pelo processo de eletrodeposição, melhorando sua atividade catalítica, característico de eletrocatalise aparente<sup>38</sup>.

Outro exemplo é mostrado por Badawy W. A. *et. al.*<sup>39</sup> que estudaram o efeito do cobalto em ligas Ni-Co, onde foi possível observar que em filmes de nano-cristais de Ni-Co eletrodepositados em substrato de cobre, utilizados como cátodo numa eletrólise ácida, os cátodos apresentaram uma alta atividade catalítica para a HER. A taxa de aumento de produção de hidrogênio com a razão atômica de Co na eletrodeposição aumenta em até 50%, porém, em mais de 50%, ocorre diminuição, o que significa que 50% de Ni em Co é a melhor liga para a produção de hidrogênio em soluções de ácido sulfúrico.

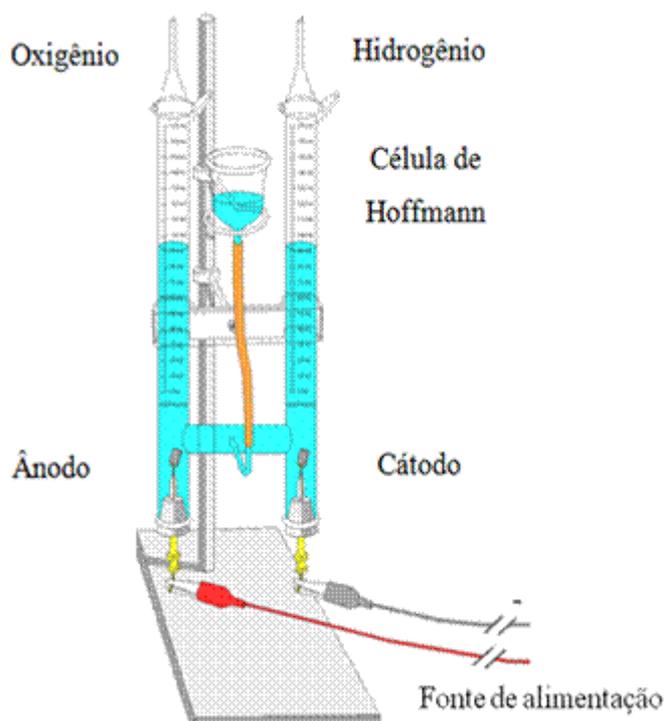
Além do níquel, vários metais estão sendo estudados para serem usados como cátodo na eletrólise da água, Metais de transição são convenientes, abundantes na natureza, econômicos e têm baixa toxicidade. Entre eles está o aço inox, baseados no custo, disponibilidade, estabilidade em soluções altamente alcalinas e ácidas e resistente à corrosão<sup>40</sup>. No estudo realizado por Selembo P. A *et. al.*<sup>41</sup> mostrou que o desempenho de ligas de aço inoxidável e níquel foi semelhante ou melhor do que a da platina, quando utilizado como cátodos em uma células de eletrólise microbiana (MEC). O aço inox A286 apresentou o melhor desempenho de todos os ligas avaliadas. Outra pesquisa realizada por Olivares-Ramírez J. M. *et. al.*<sup>42</sup> mostrou o comportamento de quatro diferentes aços quando utilizados como cátodo na HER, em meio alcalino, possibilitando concluir que a HER é fortemente dependente da superfície eletrocatalítica. Além disso, o estudo também mostrou através das análises eletroquímicas que o aço inox 316 apresenta melhores propriedades eletrocatalíticas em comparação aos demais aços pois apresenta maior quantidade de Ni em sua composição.

Entres tantos materiais catódicos estudos atualmente, tem chamado atenção para o uso do carbono vítreo como eletrodo. O nome carbono vítreo é dado ao material desordenado que apresenta aparência vítrea quando polido. Por apresentar excelentes características e propriedades físico-químicas, como alta resistência mecânica, porosidade, biocompatibilidade e relativa alta condutividade elétrica, este vem sendo usado em várias aplicações como material eletrodico. Enquanto considerado durante muito tempo como inerte, o carbono vítreo contém fitas de estruturas semelhantes ao grafite que representam todos os tipos de formas insaturadas de carbono, estas fitas possuem orientações aleatórias e emaranhadas de modo complicado<sup>43-47</sup>.

### **2.1.3 Eletrolisador**

Um eletrolisador é, por definição, uma célula eletrolítica, onde os gases gerados (O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>) são separados em compartimentos distintos. Esta célula eletrolítica possui três eletrodos: um eletrodo de trabalho (WE), um eletrodo de quase-referência (EQR) e um contra-eletrodo (CE) ligados a uma fonte de energia. Para uma eletrólise ácida, no WE ou cátodo ocorre a redução do hidrogênio de íons H<sup>+</sup> para H<sub>2</sub> e no CE ou ânodo ocorre a oxidação da água, resultando em O<sub>2</sub> e íons H<sup>+</sup>, Eq. (1), (2) e (3).

O sistema utilizado no presente estudo foi uma célula de Hoffmann, como mostra a Figura 6, onde a fonte de energia utilizada foi um potenciostato. A separação dos gases gerados ocorre em duas buretas, sendo assim possível medir os volumes dos gases produzidos e calcular a eficiência do sistema.



**Figura 6** – Eletrolisador de hidrogênio – célula de Hoffmann.

Nos eletrolisadores convencionais, o meio condutor iônico mais utilizado é uma solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH), na faixa de concentração de 25-30% pois, entre os meios básicos economicamente interessantes, este é o que oferece menor resistência ôhmica.

A utilização de eletrólitos básicos é uma tecnologia estabelecida para a produção de hidrogênio. No entanto, o consumo de energia de cerca de  $4,5-5 \text{ kWhm}^{-3} \text{ H}_2$  na maioria dos eletrolisadores industriais torna o custo do hidrogênio produzido muito elevado. A fim de tornar a eletrólise mais eficiente e atrativa economicamente, é essencial a redução do consumo de energia requerida pelo processo, o que pode ser feito principalmente pelo desenvolvimento de novos materiais eletrocatalíticos para os eletrodos. Estes materiais devem

exibir alta estabilidade eletroquímica, boas propriedades eletrocatalíticas, além de serem relativamente abundantes, baratos, fáceis de manipular e não poluentes.

Os eletrodos, em geral, são de aço carbono, sendo sua área dimensionada através da corrente a ser conduzida para a célula, conhecendo-se as densidades de corrente típicas de cada tipo de arranjo. Para o ânodo (onde há produção de O<sub>2</sub>) é necessária uma proteção contra oxidação. Em geral essa proteção é feita através da niquelação das superfícies do eletrodo. Em alguns casos o processo também aumenta a rugosidade dos eletrodos, aumentando consequentemente a área de reação e diminuindo o sobrepotencial anódico.

### **2.1.3.1 Tipos de eletrolisadores**

Quanto à disposição dos eletrodos, existem duas formas básicas de arranjo nas células: unipolar (eletrolisadores do tipo tanque) e bipolar (eletrolisadores do tipo filtro-prensa). A diferença básica entre estas configurações está relacionada com a condução de eletricidade através da célula: no caso unipolar, os eletrodos estão em arranjo paralelo, enquanto que na bipolar os eletrodos estão em série, atuando cada eletrodo como ânodo em uma célula e cátodo na célula subsequente. A distribuição do eletrólito é individual para cada célula do tipo bipolar<sup>26</sup>.

Os eletrolisadores do tipo unipolar são de construção mais simples e manutenção mais fácil, possuindo menor custo por unidade de área da célula. Entretanto, requerem altas correntes e baixas voltagens, o que exige retificadores e barras condutoras de custos mais elevados. Além disso, são mais compactos e ocupam menor espaço físico para uma mesma produção de hidrogênio.

Os eletrolisadores avançados caracterizam-se por uma maior densidade de corrente e maior eficiência de conversão de energia elétrica em hidrogênio. Essas características são conseguidas por meio de uma série de fatores<sup>26</sup>:

- Aumento da superfície específica dos eletrodos, tornando-os porosos ou rugosos;
- Maior proximidade dos eletrodos, reduzindo as perdas ôhmicas do eletrólito;
- Aumento da temperatura de operação das células;

- Deposição de catalisadores (metais nobres, como PT, Ru, Ir e ligas) sobre os eletrodos, reduzindo os sobrepotenciais anódicos e catódicos;
- Melhora na retirada dos gases formados junto aos eletrodos, através de uma eficiente circulação de água.

No caso de eletrólito sólido, este funciona como uma membrana separadora, permitindo uma grande proximidade dos eletrodos, além de necessitar apenas de circulação de água deionizada no interior da célula, que fornece a água para a eletrólise, umedece a membrana, retira os gases e mantém a temperatura constante.

A Tabela 2 apresenta os dados técnicos de alguns eletrolisadores comerciais.

**Tabela 2** – Dados técnicos de alguns eletrolisadores comerciais<sup>26</sup>.

<b>Fabricante</b>	<i>Electrolyser Co.</i>	<i>Norsk Hydro</i>	<i>De Nora Permelec</i>	<i>Teledyne Energy System</i>	<i>General Electric</i>
<b>Tipo</b>	unipolar	bipolar	Bipolar	bipolar	bipolar
<b>Eletrólito</b>	30% KOH	25% KOH	29% KOH	25% KOH	Nafion
<b>Pressão</b>	1 atm	1 atm	1 atm	4 – 8 atm	4 atm
<b>Temperatura</b>	70 °C	75 – 80 °C	75 °C	82 °C	80 °C
<b>Densidade de corrente (A m<sup>-2</sup>)</b>	2500	1750	2000	3000	13000
<b>Tensão (V)</b>	1,85	1,75	1,9	-	-
<b>Consumo de energia (kWhm<sup>-3</sup>)</b>	4,4	4,1	4,7	6,4	-
<b>Consumo de água (Lm<sup>-3</sup>)</b>	1,0	0,9	0,8	-	-
<b>Grau de pureza do hidrogênio (%)</b>	99,9	99,5	99,8	99,9993	> 99

## 2.2 Líquidos Iônicos

### 2.2.1 Definição

Líquidos iônicos (LIs) são sais fundidos à temperatura ambiente, sendo constituídos por espécies iônicas, cátions e ânions. Estes são fracamente coordenantes e não conseguem formar retículos cristalinos como ocorre comumente nos sais inorgânicos. Os líquidos iônicos são materiais que costumam apresentar propriedades químicas e físicas pouco usuais, das quais se destacam pressão de vapor negligenciável, elevada condutividade elétrica, elevada mobilidade iônica, elevada estabilidade térmica e química, baixa inflamabilidade, além de serem ambientalmente amigáveis<sup>25</sup>. Tais propriedades permitiram seu uso em grande diversidade de aplicações, entre as quais a aplicação como solventes em reações orgânicas e catalíticas<sup>48</sup>, em processos de separação e extração<sup>49,50</sup>, na síntese de novos materiais, na preparação de nanomateriais<sup>51</sup>, em processos enzimáticos catalíticos multifásicos e na obtenção de materiais híbridos<sup>52,53</sup>.

Uma propriedade fundamental dos líquidos iônicos é sua acidez. Os líquidos iônicos podem ser classificados como ácidos ou bases de Lewis, de Brønsted e combinados Brønsted-Lewis<sup>54</sup>.

Os líquidos iônicos com caráter ácido de Lewis normalmente são formados por um ânion, receptor de elétrons, sendo exemplo comum os compostos organoaluminatos de metais como zinco, gálio, índio e estanho dentre outros. Esses líquidos iônicos são utilizados com sucesso como solventes ou catalisadores ácidos com a característica de serem reutilizados sem apresentar desativação significativa, quando comparados com outros catalisadores ácidos.

Os líquidos iônicos ácidos de Brønsted são formados por um doador de próton, que pode ser um cátion contendo um grupo funcional ácido ou por ânions contendo hidrogênio ionizável. Exemplos típicos dos primeiros são os ácidos sulfônicos ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) e ácidos orgânicos ( $\text{COOH}$ ) e dos segundos os hidrogenossulfatos ( $\text{HSO}_4$ ) ou outros radicais monoácidos. Embora a acidez desses líquidos iônicos seja similar àquela dos ácidos fracos utilizados como catalisadores de reações orgânicas, sua preparação é mais simples, são recicláveis e ambientalmente amigáveis. Além disso, pode-se aumentar seu caráter ácido pela incorporação de um ou mais grupos funcionais doadores de prótons<sup>55</sup>.

Os líquidos iônicos combinados de Brønsted-Lewis apresentam características tanto de ácidos de Brønsted como de ácidos de Lewis. Sua preparação costuma ser baseada na síntese de um ácido de Brønsted, contendo um ou mais grupos funcionais doadores de próton e um ânion halogeneto seguida da reação com um cloreto ou fluoreto metálico. Os líquidos iônicos combinados Brønsted-Lewis são ácidos fortes e podem ser utilizados como catalisadores ou solventes, sendo que o estudo para outras aplicações é ainda incipiente<sup>54</sup>.

A patente depositada por Sato *et. al.*<sup>56</sup> descreve a obtenção de sais envolvendo um cátion amônio ou fosfônio quaternário, tendo como substituintes grupamentos alquila contendo de 1 a 5 carbonos, que podem formar anel entre si e, ao menos, um grupamento alcóxido de fórmula RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> onde n varia de 1 a 20. Os ânions constituintes destes sais podem ser BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, NbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> e I<sup>-</sup>, entre outros. Estes líquidos iônicos foram utilizados em capacitores de dupla-camada elétrica e em baterias secundárias.

### 2.2.2 Propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos

As razões para o baixo ponto de fusão de um determinado LI não são claras. Afirma-se que esta característica tem pouco a ver com qualquer propriedade fundamental dos sais. Propriedades selecionadas, tais como a estabilidade térmica e miscibilidade, dependerão principalmente do ânion, ao passo que outras, tais como a viscosidade, a tensão superficial e densidade, dependerão do comprimento da cadeia alquila no cátion e/ou forma ou simetria<sup>57</sup>.

A combinação de diferentes ânions e cátions aumentou consideravelmente o número de possíveis sais de baixa temperatura de fusão e mais de dois mil líquidos iônicos são conhecidos hoje. Além de seu baixo ponto de fusão, eles também possuem uma ampla gama de solubilidade, viscosidade ou densidade.

A pressão de vapor extremamente baixa da maioria dos LIs é a principal razão que os torna úteis na química verde. Nos processos químicos, eles são facilmente recicláveis e produzem um mínimo de poluição causada por compostos orgânicos voláteis se nenhum solvente orgânico for utilizado na reciclagem. A pressão de vapor dos LIs é muitas vezes não mensurável à temperatura ambiente.

Outras propriedades dos LIs também são importantes tais como: a condutividade elétrica, que é importante quando os LIs são utilizados como eletrólitos, a viscosidade e tensão superficial, que estão relacionadas com as suas propriedades de revestimento, espectro de absorção no ultravioleta, solubilidade em solventes não aquosos e propriedades de solvatação e capacidade para dissolver compostos, propriedades importantes na extração de líquidos e em pré-concentração<sup>57</sup>.

### 2.2.3 Utilização dos LIs como eletrólitos em dispositivos eletroquímicos

Aplicações de LIs em eletroquímica se expandiram rapidamente devido à alta condutividade iônica e baixa volatilidade. A condutividade intrínseca dos LIs torna-os úteis na eletroquímica. Os valores de condutividade de LIs variam desde 0,1 até 18 mScm<sup>-1</sup>. As condutividades de uma série de LIs baseados em cátions dialquilimidazólio foram estudadas e foi possível observar que tanto o cátion quanto o ânion da estrutura afetam significativamente a condutividade. Por exemplo, (EMIM) (TA) (trifluoroacetato) tem uma condutividade de 9,6 mScm<sup>-1</sup>, enquanto que (EMIM) (HB) (heptafluorobutanoato) tem uma condutividade de 2,7 mScm<sup>-1</sup>. Os LIs com diferentes cátions imidazólios e mesmo ânion (NTf<sub>2</sub>) têm condutividades na ordem de 0,98 a 8,8 mScm<sup>-1</sup><sup>58</sup>. Esses valores de condutividades de LIs são muito mais baixos do que as soluções aquosas convencionais, tais como o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (730 mScm<sup>-1</sup> em uma solução 30% em massa) e KOH (540 mScm<sup>-1</sup> em uma solução 29,4% em massa). No entanto, em meio de solventes não aquosos, a solubilidade e dissociação dos LIs auxilia no aumento da condutividade, quando a água não é requerida como solvente, devido a sua baixa pressão de vapor.

Uma característica única dos LIs é a sua boa atividade redox. Tipicamente, a janela do potencial eletroquímico dos LIs é de 4 - 5 V, o qual é semelhante a dos eletrólitos orgânicos comuns, mas significativamente maior do que a dos eletrólitos aquosos. Eletrólitos baseados em LIs imidazólios têm uma ampla janela eletroquímica (> 4 V). Uma janela eletroquímica de mais de 5,5 V foi observada no LI trimetilpropilamônio (NTf<sub>2</sub>), que proporcionou melhor estabilidade catódica que LIs à base de 1-etil-3- metilimidazólio<sup>58</sup>.

A utilização de líquidos iônicos como eletrólitos livres de solventes convencionais em dispositivos e processos, tais como baterias recarregáveis de lítio, células a combustível,

sensores químicos, capacitores eletroquímicos, células solares e eletrodeposição é bastante promissora<sup>59-62</sup>.

Recentemente, os líquidos iônicos têm sido amplamente estudados na transferência protônica em eletrólitos não-aquosos da célula a combustível de membrana trocadora de próton (*proton exchange membrane fuel cell*) (PEMFC). Os líquidos iônicos próticos à base de imidazólio são ácidos-bases de Brønsted, sendo doador e receptor de próton. A literatura reporta que o imidazol, precursor dos líquidos iônicos à base de imidazólio, possui dois tipos mecanismos de condução protônica, o mecanismo de Grotthuss e o veicular, melhorando o transporte protônico entre os eletrodos. Watanabe *et. al.*<sup>63</sup> testaram a geração de energia em PEMFC H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> utilizando eletrodos de Pt em misturas de imidazol-HTFSI (ácido bis(trifluorometilsulfonil)imida) na ausência de água, sendo esta a primeira tentativa em aplicar essas espécies em PEMFC.

A maior dificuldade na pesquisa da produção de hidrogênio é a busca contínua de novos eletrólitos e novos materiais catódicos, visando custo e eficiência. Entre tantos novos materiais utilizados, destaca-se o uso eficiente dos LIs como eletrólito que além de apresentarem uma alta condutividade, são inibidores de corrosão, ou seja, não são agressivos ao material eletrodico, impedindo a desativação do mesmo como electrocatalisador. Todas essas características são necessárias para um melhor desempenho na atividade catalítica entre eletrólito/eletrodo. Neste contexto, a utilização de líquidos iônicos como eletrólito na eletrólise da água se torna promissora, como por exemplo, o uso do LI 1-tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazol (BMI.BF<sub>4</sub>) como eletrólito na eletrólise da água apresentou bons resultados quando utilizado o molibdênio (Mo) como electrocatalisado<sup>2,4,8</sup>.

Neste trabalho será apresentado os resultados eletroquímicos e catalíticos referentes ao líquido iônico tetrafluoroborato de ácido 3-tripentilamônio-propanossulfônico (TEA-PS.BF<sub>4</sub>), utilizado como eletrólito na eletrólise da água. O desempenho deste inédito LI foi superior aos demais LIs e eletrólitos comerciais (KOH) independente do material catódico utilizado.

Este novo LI e os demais LI amônio quartenários foram sintetizado nos Laboratórios de Reatividade e Catálise (LRC), patenteados<sup>20</sup> e publicado<sup>6,64</sup> por nosso grupo de pesquisa.

### 3. OBJETIVOS

O objetivo geral desta tese é a síntese de novos líquidos iônicos de baixo custo e alta eficiência para serem utilizados como eletrólitos na eletrólise da água visando a obtenção de hidrogênio como fonte de energia renovável.

Os objetivos específicos são:

a) sintetizar e caracterizar novos líquidos iônicos usados como eletrólitos visando custo e eficiência,

b) determinar suas propriedades físico-químicas e eletroquímicas como condutividade, viscosidade e densidade,

c) testar seu uso como eletrólito aquoso na produção de  $H_2$  a partir da eletrólise da água, utilizando diferentes materiais eletródicos não nobres e de baixo custo como eletrocatalisadores,

d) determinar parâmetros cinéticos da reação de produção de  $H_2$  utilizando diferentes líquidos iônicos e materiais eletródicos, buscando verificar sua influência no mecanismo da reação.

## 4. EXPERIMENTAL

### 4.1 Produção de H<sub>2</sub>

Os experimentos de eletrólise da água foram realizados em uma célula de Hoffmann<sup>4</sup> com capacidade de 100 mL contendo fios de platina como os eletrodos de referência, de trabalho e contra-eletródo. A área do eletródo de trabalho foi de 0,23 cm<sup>2</sup>. As concentrações dos diferentes eletrólitos testados na célula variaram no intervalo entre 0,1 e 0,7 M, e a temperatura foi controlada por um banho termostático no intervalo de temperatura entre 25 °C e 80 °C.

A eficiência do sistema foi avaliada em função da eficiência faradaica ( $\epsilon$ ), definida como a relação entre o volume de hidrogênio produzido ( $V_{H_2}^R$ ) no compartimento do cátodo durante a reação eletroquímica, e o volume ideal de hidrogênio que deveria ter sido produzido ( $V_{H_2}^T$ ) em função da carga medida durante o processo de eletrólise da água:

$$\epsilon\% = \frac{V_{H_2}^R}{V_{H_2}^T} \times 100 \quad (56)$$

em que  $V_{H_2}^R$  é o volume de hidrogênio medido experimentalmente usando a célula de Hoffmann, e  $V_{H_2}^T$  é o volume teórico do hidrogênio calculado pela seguinte equação<sup>7</sup>:

$$V_{H_2}^T = \frac{Q}{2F} \frac{RT}{P} \quad (57)$$

onde  $Q$  é a carga correspondente ao produto da intensidade da corrente e tempo (valor obtido experimentalmente),  $R$  é a constante dos gases,  $T$  é a temperatura absoluta,  $P$  é a pressão e  $F$  é a constante de Faraday.

É interessante notar que a parcela  $(1-\eta)$  corresponde à carga usada nas possíveis reações paralelas, como a corrosão dos eletrodos ou decomposição do eletrólito.

## 4.2 Síntese dos Líquidos Iônicos

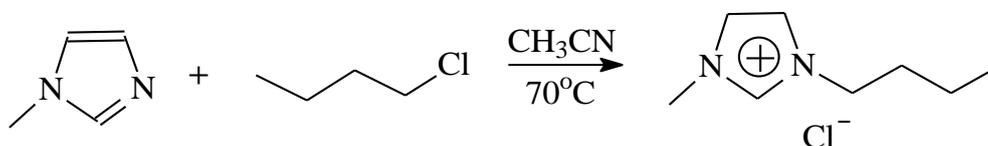
Os líquidos iônicos utilizados neste trabalho foram sintetizados nos Laboratórios de Reatividade e Catálise (LRC) no Instituto de Química da UFRGS. Todos os líquidos iônicos pesquisados, com exceção do BMI.BF<sub>4</sub>, são inéditos na literatura<sup>20</sup> e foram patenteados pelo nosso grupo de pesquisa.

### 4.2.1 Síntese do Líquido Iônico BMI.BF<sub>4</sub>

Nesta síntese<sup>25</sup>, os reagentes utilizados foram 1-metilimidazólio redestilado 99% Aldrich, acetonitrila *p.a.* Vetec, acetato de etila *p.a.* Vetec, tetrafluoroborato de potássio Aeros Organic, 1-clorobutano *p.a.* Aeros Organic, acetona *p.a.* Nuclear.

Para a secagem dos solventes foi utilizado o pentóxido de fósforo Vetec para o caso da acetonitrila e do acetato de etila, e o sulfato de magnésio Vetec, para a secagem da acetona. Ainda foi necessária alumina Fluka e celite Nuclear para a purificação. Todas as etapas da síntese foram realizadas sobre atmosfera inerte de Argônio (IBG, 99,999% de pureza).

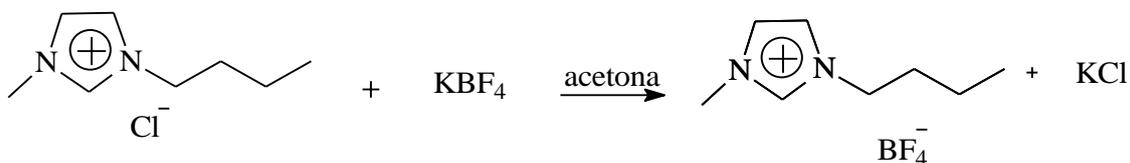
Primeiramente, foi realizada a destilação do 1-metilimidazólio. Uma mistura de 1-metilimidazólio com 1-clorobutano, este sem qualquer purificação, em acetonitrila destilada foi deixada em refluxo por 48 h, sob agitação. O produto desta reação é o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, Figura 7. Após o refluxo, a acetonitrila foi retirada parcialmente sob vácuo e o balão foi colocado sob refrigeração por 24 h. Assim, o restante foi precipitado em acetato de etila e o produto, um sólido branco, constituído por cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl), foi seco sob vácuo.



**Figura 7** – Síntese do BMI.Cl.

A etapa seguinte da síntese é a reação do BMI.Cl com tetrafluoroborato de potássio em acetona durante 24 h. Como produto desta reação é obtido um sólido branco (KCl) e um líquido transparente amarelado (BMI.BF<sub>4</sub>), Figura 8. Para separar este sólido foi realizada

uma filtração, em coluna de fritas com celite. Entretanto, há ainda a possibilidade de ter íons cloreto na fase líquida e por isso foi efetuada outra filtração em uma coluna com alumina.



**Figura 8** – Síntese do BMI.BF<sub>4</sub>.

O teste de cloreto de prata foi realizado para verificar a ocorrência de cloreto residual. O teste consistiu em gotear 2 gotas de BMI.BF<sub>4</sub> em 2 mL de água deionizada e, após, gotear uma solução 10% em peso de AgNO<sub>3</sub>. Se a solução resultar em um precipitado branco é indicativo de presença de cloreto, pois há a formação de AgCl, que é insolúvel em água, sendo considerado o teste positivo para cloreto. O procedimento de filtração com alumina foi repetido até que o teste com nitrato de prata 10% em peso (AgNO<sub>3</sub>) desse negativo. A acetona foi removida sob pressão reduzida. Como produto, foi obtido um líquido translúcido e viscoso, BMI.BF<sub>4</sub>.

Análise de Ressonância Magnética Nuclear de próton (RMN de <sup>1</sup>H) foi efetuada a fim de certificar a pureza do BMI.BF<sub>4</sub>. Esta foi realizada em um espectrômetro Varian VNMRs 300 na frequência de 300MHz, em CDCl<sub>3</sub>, à temperatura ambiente. RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO, ppm): δ 1,17 (t, 3H), 1,88 (m, 2H), 3,22 (m, 2H), 3,32 (m, 2H), 4,23 (s, 1H). <sup>13</sup>C RMN (75 MHz, DMSO, ppm): δ 7,00, 17,78, 47,35, 51,97, 54,88.

#### 4.2.2 Síntese do Líquido Iônico C<sub>4</sub>AC<sub>3</sub>S<sup>20</sup>

O C<sub>4</sub>AC<sub>3</sub>S foi sintetizado pela reação de 51,38 g de 1,3-propanosulfona (Aldrich) e 77,85 g de tributilamina (Aldrich) foram adicionados com 20 mL de acetato de etila em balão volumétrico. A reação foi agitada a uma temperatura de 50 ° C durante 2 h e filtrada em funil schlenk, produzindo um sólido branco. O precipitado foi lavado com três alíquotas de 10 mL de acetato de etila e seco a 100 ° C durante 2 h, produzindo assim o precursor 3-tributilamônio-propanossulfona (C<sub>4</sub>AC<sub>3</sub>S). O rendimento da reação foi de 89%.

#### **4.2.3 Síntese do Líquido Iônico C<sub>4</sub>AC<sub>3</sub>S.BF<sub>4</sub><sup>20</sup>**

O LI C<sub>4</sub>AC<sub>3</sub>S.BF<sub>4</sub> foi sintetizado pela reação de 57,71 g do precursor C<sub>4</sub>AC<sub>3</sub>S dissolvido em 24,35 mL de ácido tetrafluorobórico (Riedel-de-Haën) à temperatura ambiente. Após 2 h sob agitação constante e a 90 °C, a água foi removida sob vácuo, produzindo 74,21 g do líquido iônico tetrafluoroborato de ácido 3-tributilamônio-propanossulfônico (C<sub>4</sub>AC<sub>3</sub>S.BF<sub>4</sub>). O rendimento da reação foi de 99%.

#### **4.2.4 Síntese do Líquido Iônico C<sub>5</sub>AC<sub>3</sub>S<sup>20</sup>**

O C<sub>5</sub>AC<sub>3</sub>S foi sintetizado pela reação de 13,42 g de 1,3-propanosultona (Aldrich) e 25,00 g de tripentilamina (Aldrich) foram adicionados com 10 mL de acetato de etila em balão volumétrico. A reação foi agitada a uma temperatura de 50 °C durante 2 h e filtrada em funil schlenk, produzindo um sólido branco. O precipitado foi lavado com três alíquotas de 10 mL de acetato de etila e seco a 100 °C durante 2 h, produzindo assim o precursor 3-tripentilamônio-propanossultona (C<sub>5</sub>AC<sub>3</sub>S). O rendimento da reação foi de 61%.

#### **4.2.5 Síntese do Líquido Iônico C<sub>5</sub>AC<sub>3</sub>S.BF<sub>4</sub><sup>20</sup>**

O LI C<sub>5</sub>AC<sub>3</sub>S.BF<sub>4</sub> foi sintetizado pela reação de 23,38 g do precursor C<sub>5</sub>AC<sub>3</sub>S dissolvido em 8,30 mL de ácido tetrafluorobórico (Riedel-de-Haën) à temperatura ambiente. Após 2 h sob agitação constante e a 90 °C, a água foi removida sob vácuo, produzindo 18,70 g do líquido iônico tetrafluoroborato de ácido 3-tripentilamônio-propanossulfônico (C<sub>5</sub>AC<sub>3</sub>S.BF<sub>4</sub>). O rendimento da reação foi de 80%.

#### **4.2.6 Síntese do Líquido Iônico C<sub>2</sub>AC<sub>4</sub>S<sup>20</sup>**

O LI C<sub>2</sub>AC<sub>4</sub>S foi sintetizado pela reação de 14,98 g de 1,4-butanossultona (Aldrich) e 11,21 g de trietilamina (Vetec) foram adicionados com 10 mL de acetato de etila em balão volumétrico. A reação foi agitada a uma temperatura de 50 °C durante 2 h e filtrada em funil schlenk, produzindo um sólido branco. O precipitado foi lavado com três alíquotas de 10 mL de acetato de etila e seco a 100 °C durante 2 h, produzindo assim o precursor 3-trietilamônio-butanossultona (C<sub>2</sub>AC<sub>4</sub>S). O rendimento da reação foi de 52%.

#### **4.2.7 Síntese do Líquido Iônico C<sub>2</sub>AC<sub>4</sub>S.BF<sub>4</sub><sup>20</sup>**

O LI C<sub>2</sub>AC<sub>4</sub>S.BF<sub>4</sub> foi sintetizado pela reação de 13,50 g do precursor C<sub>2</sub>AC<sub>4</sub>S dissolvido em 3,55 mL de ácido tetrafluorobórico (Riedel-de-Haën) à temperatura ambiente. Após 2 h sob agitação constante e a 90 °C, a água foi removida sob vácuo, produzindo 25,11 g do líquido iônico tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-butanossulfônico (C<sub>2</sub>AC<sub>4</sub>S.BF<sub>4</sub>). O rendimento da reação foi de 94%.

#### **4.2.8 Síntese do Líquido Iônico C<sub>4</sub>AC<sub>4</sub>S<sup>20</sup>**

O LI C<sub>4</sub>AC<sub>4</sub>S foi sintetizado pela reação de 14,98 g de 1,4–butanosultona (Aldrich) e 20,39 g de tributilamina (Aldrich) foram adicionados com 10 mL de acetato de etila em balão volumétrico. A reação foi agitada a uma temperatura de 50 °C durante 2 h e filtrada em funil schlenk, produzindo um sólido branco. O precipitado foi lavado com três alíquotas de 10 mL de acetato de etila e seco a 100 °C durante 2 h, produzindo assim o precursor 3-trietilamônio-butanossultona (C<sub>2</sub>AC<sub>4</sub>S). O rendimento da reação foi de 58%.

#### **4.2.9 Síntese do Líquido Iônico C<sub>4</sub>AC<sub>4</sub>S.BF<sub>4</sub><sup>20</sup>**

O LI C<sub>4</sub>AC<sub>4</sub>S.BF<sub>4</sub> foi sintetizado pela reação de 20,38 g do precursor C<sub>4</sub>AC<sub>4</sub>S dissolvido em 8,00 mL de ácido tetrafluorobórico (Riedel-de-Haën) à temperatura ambiente. Após 2 h sob agitação constante e a 90 °C, a água foi removida sob vácuo, produzindo 25,11 g do líquido iônico tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-butanossulfônico (C<sub>2</sub>AC<sub>4</sub>S.BF<sub>4</sub>). O rendimento da reação foi de 98%.

#### **4.2.10 Síntese do Líquido Iônico C<sub>5</sub>AC<sub>4</sub>S<sup>20</sup>**

O LI C<sub>5</sub>AC<sub>4</sub>S foi sintetizado pela reação de 15,00 g de 1,4–butanosultona (Aldrich) e 25 g de tripentilamina (Aldrich) foram adicionados com 10 mL de acetato de etila em balão volumétrico. A reação foi agitada a uma temperatura de 50 °C durante 2 h e filtrada em funil schlenk, produzindo um sólido branco. O precipitado foi lavado com três alíquotas de 10 mL de acetato de etila e seco a 100 °C durante 2 h, produzindo assim o precursor 3-trietilamônio-pentanossultona (C<sub>5</sub>AC<sub>4</sub>S). O rendimento da reação foi de 52%.

#### 4.2.11 Síntese do Líquido Iônico C<sub>5</sub>AC<sub>4</sub>S.BF<sub>4</sub><sup>20</sup>

O LI C<sub>5</sub>AC<sub>4</sub>S.BF<sub>4</sub> foi sintetizado pela reação de 20,68 g do precursor C<sub>5</sub>AC<sub>4</sub>S dissolvido em 7,00 mL de ácido tetrafluorobórico (Riedel-de-Haën) à temperatura ambiente. Após 2 h sob agitação constante e a 90 °C, a água foi removida sob vácuo, produzindo 25,11 g do líquido iônico tetrafluoroborato de ácido 3-tripentilamônio-butanossulfônico (C<sub>5</sub>AC<sub>4</sub>S.BF<sub>4</sub>). O rendimento da reação foi de 98%.

#### 4.2.12 Síntese do Líquido Iônico C<sub>2</sub>AC<sub>3</sub>S (TEA-PS)

O C<sub>2</sub>AC<sub>3</sub>S ou TEA-PS foi sintetizado conforme literatura<sup>65</sup>. Na reação, 51,38 g de 1,3-propanosultona (Aldrich) e 42,46 g de trietilamina (Vetec) foram adicionados com 20 mL de acetato de etila em balão volumétrico. A reação foi agitada a uma temperatura de 50 °C durante 2 h e filtrada em funil schlenk, produzindo um sólido branco. O precipitado foi lavado com três alíquotas de 10 mL de acetato de etila e seco a 100 °C durante 2 h, produzindo assim o precursor 3-trietilamônio-propanossultona (TEA-PS), um pó branco <sup>66</sup>. O rendimento da reação foi de 61%.

Análise de Ressonância Magnética Nuclear de próton (RMN de <sup>1</sup>H) foi efetuada a fim de certificar a pureza do TEA-PS. Esta foi realizada em um espectrômetro Varian VNMRs 300 na frequência de 300 MHz, em DMSO, à temperatura ambiente. (<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO, ppm): d 1,18 (t, 3H), 1,89 (m, 2H), 3,21 (m, 2H), 3,42 (m, 2H)).

#### 4.2.13 Síntese do Líquido Iônico C<sub>2</sub>AC<sub>3</sub>S.BF<sub>4</sub> (TEA-PS.BF<sub>4</sub>)<sup>6,20</sup>

O C<sub>2</sub>AC<sub>3</sub>S.BF<sub>4</sub> ou TEA-PS.BF<sub>4</sub> foi sintetizado pela reação de 56,78 g do precursor TEA-PS dissolvido em 31,5 mL de ácido tetrafluorobórico (Riedel-de-Haën) à temperatura ambiente. Após 2 h sob agitação constante e a 90 °C, a água foi removida sob vácuo, produzindo 75,98 g do líquido iônico tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico (TEA-PS.BF<sub>4</sub>), um líquido viscoso. O rendimento da reação foi de 96%.

Para todos os Lis foram feitas Análise de Ressonância Magnética Nuclear de próton (RMN de <sup>1</sup>H) foi efetuada a fim de certificar a pureza dos Lis. Esta foi realizada em um

espectrômetro Varian VXR 300 na frequência de 300 MHz, em  $\text{CDCl}_3$ , à temperatura ambiente.

Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos usando um equipamento espectrômetro Shimadzu Modelo Prestige RT-21 (pastilhas de KBr). Os espectros de ressonância Magnética Nuclear (RMN) foram obtidos usando Varian VNMRs 300 utilizando o dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente deuterado. As condutividades ( $\sigma$ ) das soluções foram medidas usando um condutivímetro Hach sension 7. Os valores de pH foram determinados utilizando um pHmetro Digimed DM-22.

### **4.3 Medidas Eletroquímicas**

Os experimentos eletroquímicos, como a cronoamperometria (CA), curvas de Tafel e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), foram feitos em um Potenciostato Autolab PGSTAT30, com módulos de GPES e FRA, à temperatura ambiente (298 K) usando a platina como contra-eletródo e como eletródo quase referência (EQRPt). Todos os potenciais citados são em referência ao eletródo de quase referência de Pt. Quatro tipos de eletrodos foram estudados: aço inox 304, platina, níquel e carbono vítreo. As áreas dos eletrodos de trabalho foram determinadas geometricamente e os valores obtidos foram:  $0,23 \text{ cm}^2$  para Pt e Ni,  $0,36 \text{ cm}^2$  para aço inox 304 e  $0,82 \text{ cm}^2$  para o carbono vítreo. A concentração da solução aquosa de LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> usada como eletrólito na célula foi de 0,1 M e com o mesmo pH da solução de TEA-PS.BF<sub>4</sub> (pH = 0,8) uma solução aquosa de HCl também foi preparada, com temperatura controlada por um banho termoeestático numa faixa de temperatura de 25 °C a 80 °C, para fins de comparação.

#### **4.3.1 Polarização Potenciodinâmica Linear**

Os experimentos de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL) foram realizados em célula eletrolítica de três eletrodos, à temperatura ambiente, usando a platina como contra-eletródo e como eletródo quase-referência (EQRPt). Quatro tipos de eletrodos de trabalho foram estudados: aço inox 304, platina, níquel e carbono vítreo. As soluções estudadas foram: 0,1 M de TEA-PS.BF<sub>4</sub> (pH 0,8), 0,1 M de KOH e solução de HCl com pH 0,8. A velocidade de varredura foi de  $10 \text{ mVs}^{-1}$ .

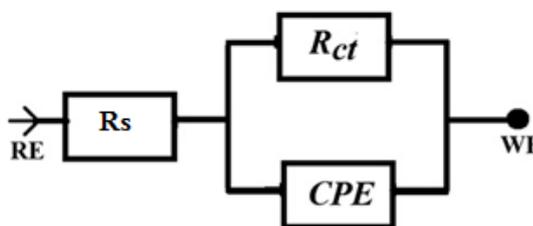
O objetivo da realização dos experimentos de PPL é a obtenção dos parâmetros de Tafel (Eq. (25)). Estes parâmetros estão relacionados com a cinética da reação de formação do hidrogênio, possibilitando observar a influência dos LIs e materiais eletródicos testados no mecanismo da reação (Eq. (34), (45) e (52)).

#### 4.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A EIE está bem estabelecida como uma poderosa ferramenta para investigar os mecanismos de reações eletroquímicas, para medir as propriedades dielétricas e de transporte de materiais, para explorar as propriedades de eletrodos, e para investigar a adsorção de superfície.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas em célula eletrolítica de três eletrodos, à temperatura ambiente, usando a platina como contra-eletródo e como eletródo quase-referência (EQRPt). Quatro tipos de eletrodos foram estudados: aço inox 304, platina, níquel e carbono vítreo. As soluções estudadas foram: 0,1 M de TEA-PS.BF<sub>4</sub> (pH 0,8), 0,1M de KOH e solução de HCl com pH 0,8. Foi aplicado um sobrepotencial de -1,0 V, em uma faixa de frequências de 100 kHz a 1 Hz e amplitude do sinal CA foi de 10 mV.

Em geral, o modelo de circuito elétrico equivalente de Randles, Figura 9, tem sido utilizado para explicar a impedância de corrente alternada para a reação de formação do hidrogênio como o modelo de uma constante de tempo utilizado, na ausência de uma resposta relacionada com a adsorção de hidrogênio. Este modelo é usado para descrever a resposta da reação de formação do H<sub>2</sub> em superfícies relativamente lisas.



**Figura 9** - Circuito elétrico equivalente de Randles no cátodo.  $R_s$  é a resistência ôhmica da solução,  $R_{ct}$  é a resistência à transferência de carga na interface eletródo de trabalho/solução e CPE é o elemento de fase constante.

No circuito equivalente,  $R_s$  representa a resistência da solução nas proximidades do eletrodo de trabalho,  $R_{ct}$  representa a resistência à transferência de carga na interface eletrodo de trabalho/solução para a redução dos íons  $H^+$ . A impedância associada ao elemento de fase constante, CPE, representada por  $Q$ , é dado por:

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad (58)$$

onde

$$j = \sqrt{-1} \text{ e } \omega = 2\pi f$$

O expoente  $n$  varia entre 1 e -1, quando  $n$  é igual a 1 o CPE descreve uma capacitância.

Os parâmetros obtidos por impedância são úteis para entender a atividade catalítica do material eletródico e sua interação com o LI. A  $R_s$  está relacionada com o inverso da condutividade eletrolítica. Quanto menor  $R_s$ , mais facilitado é o transporte de  $H^+$  do seio da solução até a superfície eletródica, evitando restrições ao transporte de massa por migração.  $R_{ct}$  é uma avaliação da cinética do processo de transferência de carga, atuando diretamente na corrente de troca da reação de redução e no valor do sobrepotencial catódico a ser aplicado.  $Q$ , o elemento da fase constante (CPE), quando tem características de capacitância ( $n=1$ ), está relacionado com a estrutura da dupla camada elétrica na interface eletrodo de trabalho/solução, onde ocorre a reação de transferência de carga.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Sínteses dos Líquidos Iônicos $C_nAC_mS.X$

Todas as sínteses dos precursores e dos líquidos iônicos seguiram a nomenclatura, onde:

C = átomos de carbono

A = grupo amina

S = grupo sulfona

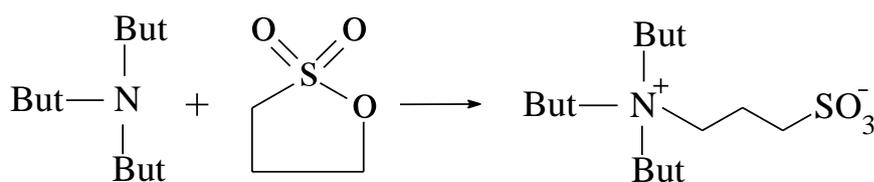
X = ânion

n = número de carbonos na amina ternária

m = número de carbonos na sulfona

#### 5.1.1 Síntese do precursor $C_4AC_3S$

O precursor 3-tributilamônio-propanossulfona ( $C_4AC_3S$ ) foi sintetizado pela reação da 1,3-propanossulfona com a tributilamina, Figura 10, utilizando acetato de etila como solvente, por 2 h a 50 °C. O rendimento da reação foi de 89%.



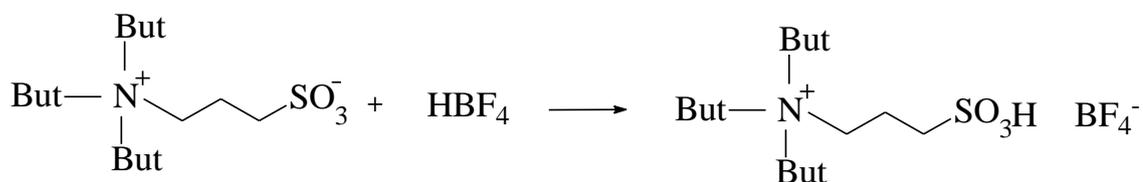
**Figura 10** – Síntese do precursor  $C_4AC_3S$ .

#### 5.1.2 Síntese do LI $C_4AC_3S.BF_4$

A síntese do líquido iônico tetrafluoroborato de ácido tributilamônio-propanosulfônico ( $C_4AC_3S.BF_4$ ) foi realizada pela reação do precursor  $C_4AC_3S$  com o ácido tetrafluorobórico

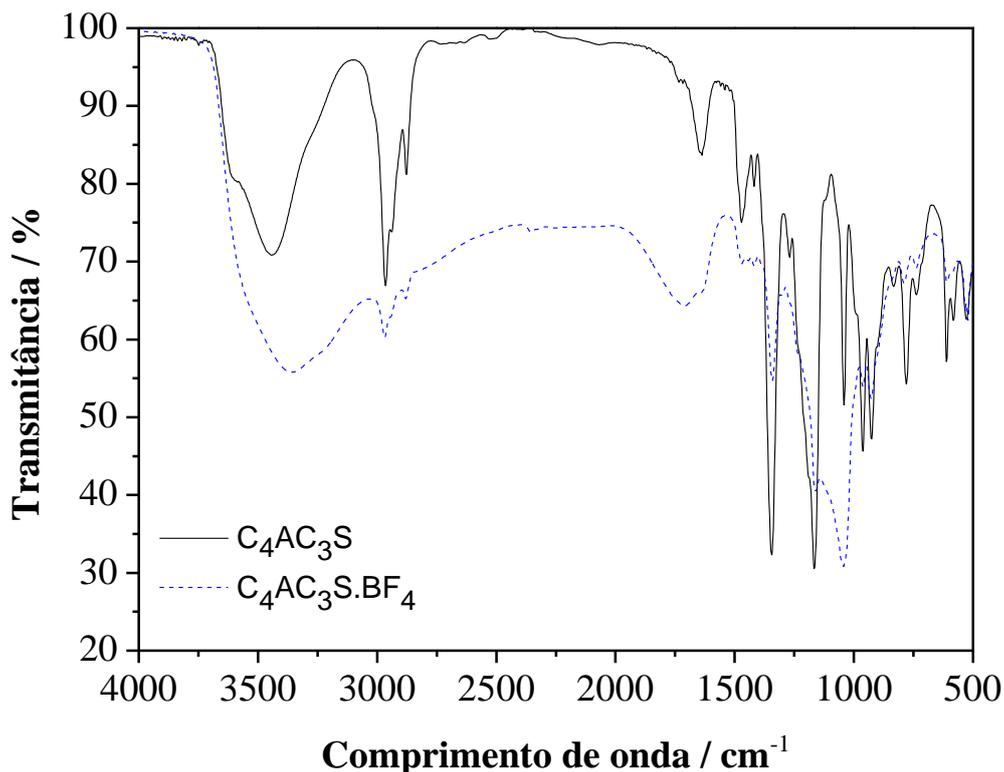
(Figura 11), com tempo de reação de 1 h à temperatura ambiente, produzindo um líquido de cor clara e viscoso. O rendimento da reação foi de 99%.

Este LI tem propriedades de ácido de Brønsted (doador de H<sup>+</sup>) e de ácido de Lewis (receptor de par eletrônico), favorecendo seu uso como eletrólito na eletrólise da água.



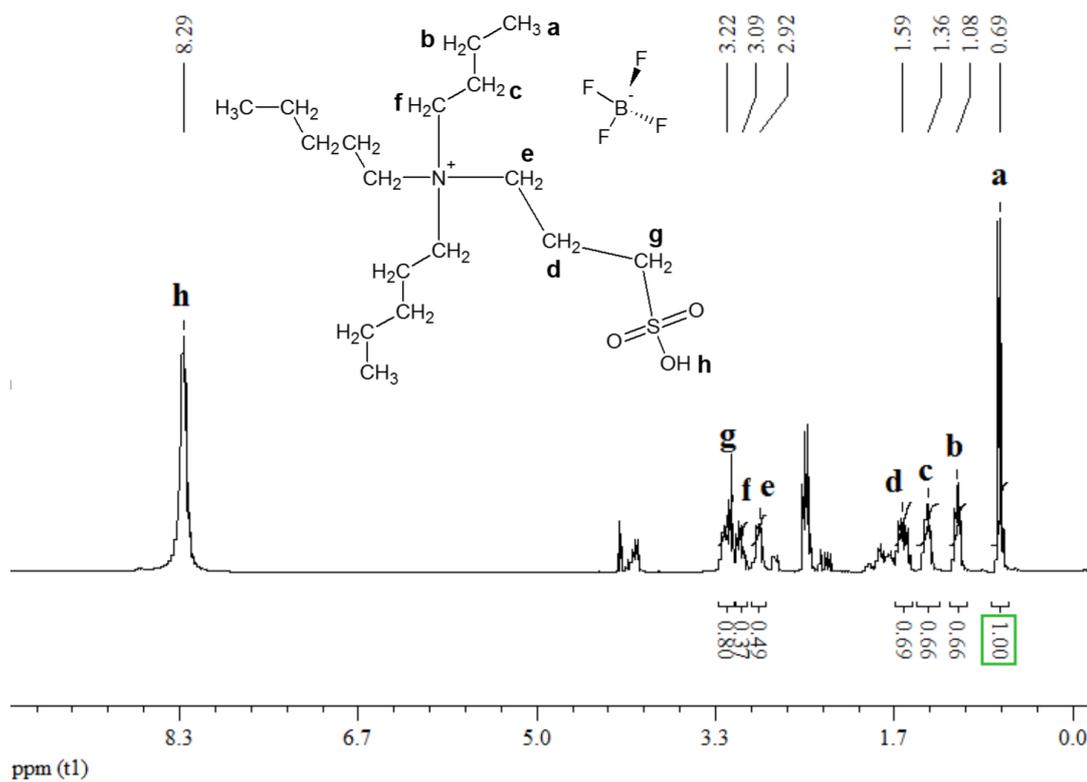
**Figura 11** – Síntese do LI tetrafluoroborato de ácido 3-tributilamônio-propanosulfônico.

A estrutura do LI tetrafluoroborato de ácido 3-tributilamônio-propanosulfônico (C<sub>4</sub>AC<sub>3</sub>S.BF<sub>4</sub>) sintetizado foi comprovada através dos espectros de IV e por RNM de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, apresentados nas Figuras 12, 13 e 14, respectivamente.



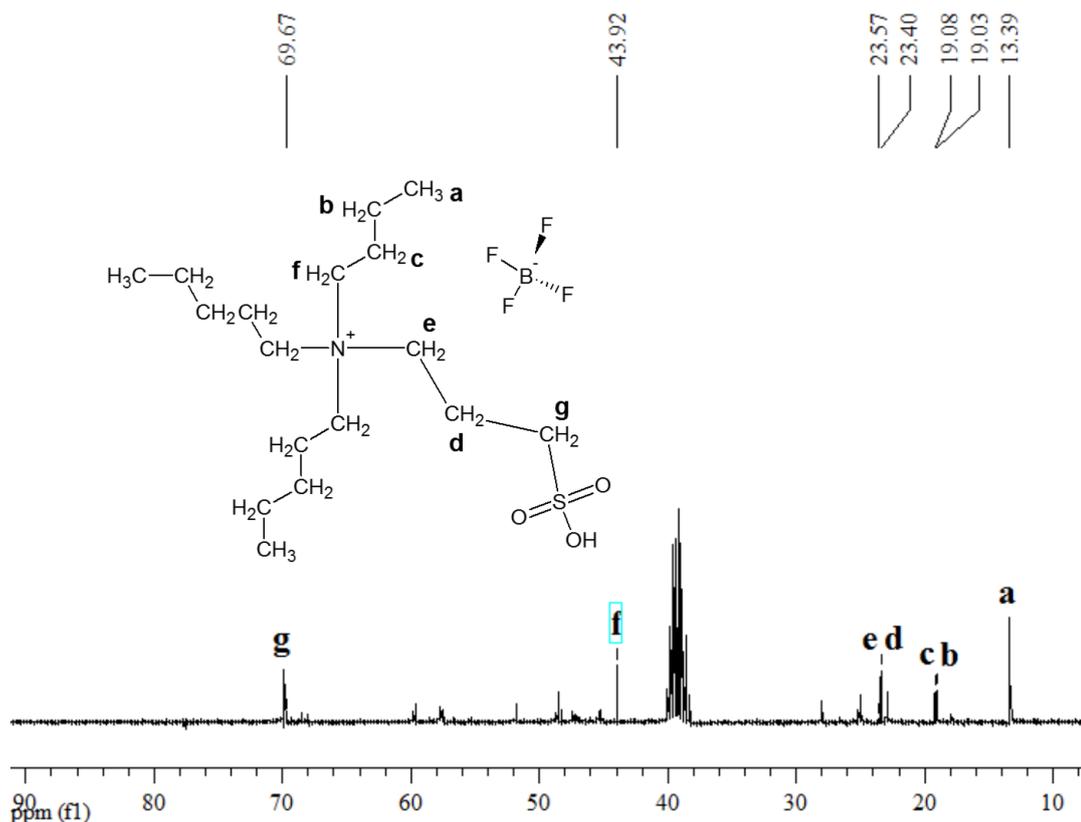
**Figura 12** – Espectros de IV do C<sub>4</sub>AC<sub>3</sub>S (linha contínua preta) e C<sub>4</sub>AC<sub>3</sub>S.BF<sub>4</sub> (linha pontilhada azul).

Através dos espectros de IV foi possível observar as seguintes bandas: a deformação axial da ligação O–H em 33365 cm<sup>-1</sup>, a deformação axial da ligação C–N em 1699 cm<sup>-1</sup>, a deformação axial da ligação C–H em 2967 cm<sup>-1</sup> e a deformação angular, ambos em 1475 cm<sup>-1</sup> e 1417 cm<sup>-1</sup>. O espectro do TEA-PS mostrou também uma deformação axial assimétrica da ligação S=O em 1340 cm<sup>-1</sup> e 1165 cm<sup>-1</sup> e deformação axial da ligação S–O<sup>67,68</sup> em 1042 cm<sup>-1</sup>. A grande diferença entre os espectros está no aparecimento de uma banda forte no espectro do C<sub>4</sub>AC<sub>3</sub>S.BF<sub>4</sub> em 1042 cm<sup>-1</sup> referente à deformação axial da ligação B–F.



**Figura 13** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 Hz, DMSO) do LI  $\text{C}_4\text{AC}_3\text{S}^+\text{BF}_4^-$ .

Os picos observados neste espectro são: d 0,69 (t, 3H), 1,08 (m, 2H), 1,36 (m, 2H), 1,59 (m, 2H), 2,92 (m, 2H), 3,09 (m, 2H), 3,22 (m, 2H), 8,29 (s, 1H).

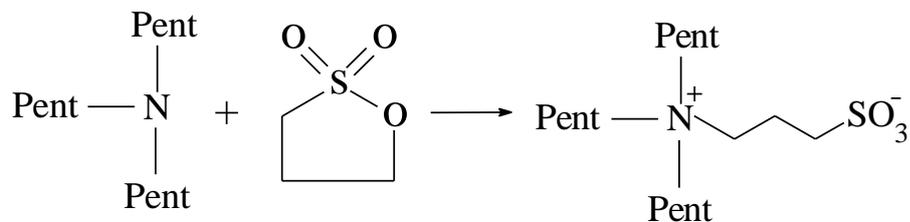


**Figura 14** – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (300 Hz, DMSO) do  $\text{Li C}_4\text{AC}_3\text{S} \cdot \text{BF}_4$ .

Os picos observados no espectro são:  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO, ppm): d 13,39, 19,03, 19,08, 23,40, 23,57, 43,92, 69,67).

### 5.1.3 Síntese do precursor $\text{C}_5\text{AC}_3\text{S}$

O precursor 3-tripentilamônio-propanossulfona foi sintetizado pela reação da 1,3-propanesulfona com a tripentilamina (Figura 15), utilizando acetato de etila como solvente, por 2 h a 50 °C. O rendimento da reação foi de 61%.

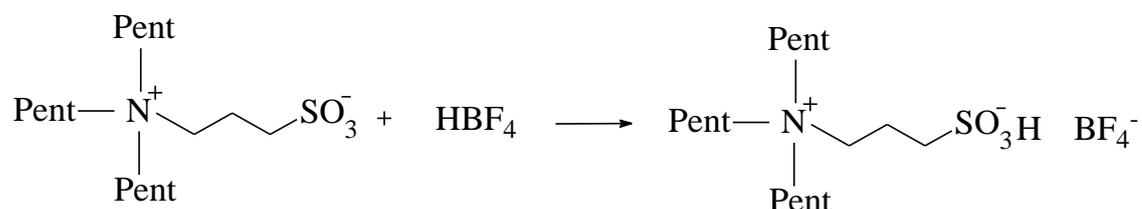


**Figura 15** – Síntese do precursor  $\text{C}_5\text{AC}_3\text{S}$ .

#### 5.1.4 Síntese do LI C<sub>5</sub>AC<sub>3</sub>S.BF<sub>4</sub>

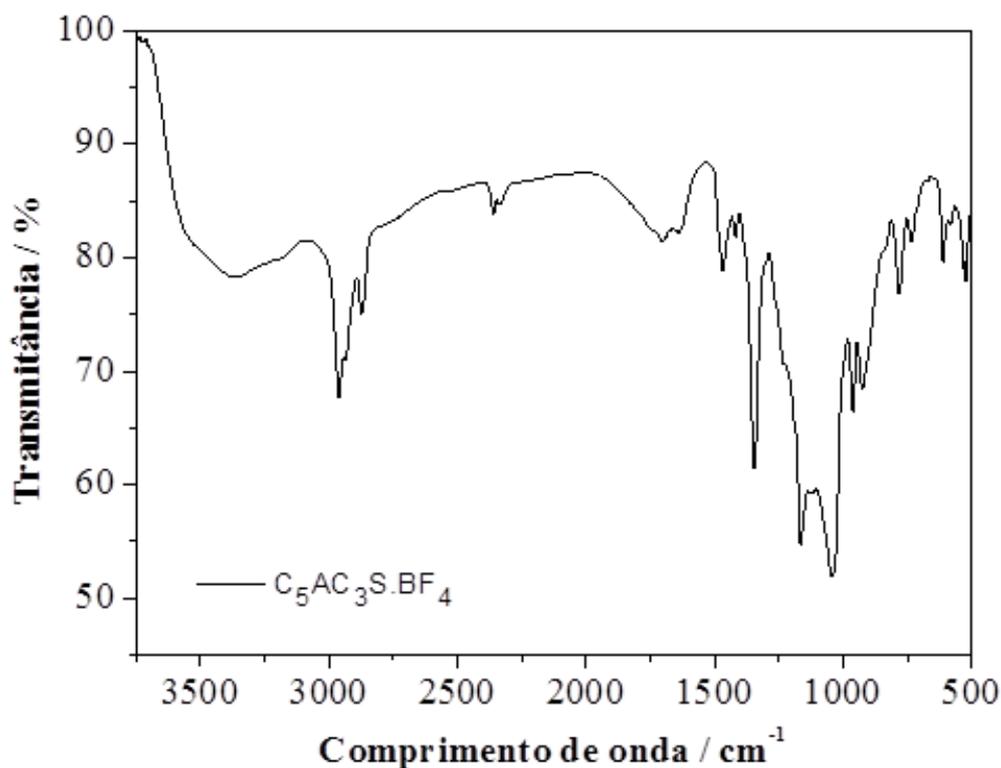
A síntese do líquido iônico tetrafluoroborato de ácido tripentilamônio-propanosulfônico (C<sub>5</sub>AC<sub>3</sub>S.BF<sub>4</sub>) foi realizada pela reação do precursor C<sub>5</sub>AC<sub>3</sub>S com o ácido tetrafluorobórico, com tempo de reação de 1 h à temperatura ambiente, produzindo um líquido de cor clara e viscoso (Figura 16).

Este LI tem propriedades de ácido de Brønsted (doador de H<sup>+</sup>) e de ácido de Lewis (receptor de par eletrônico), favorecendo seu uso como eletrólito na eletrólise da água.



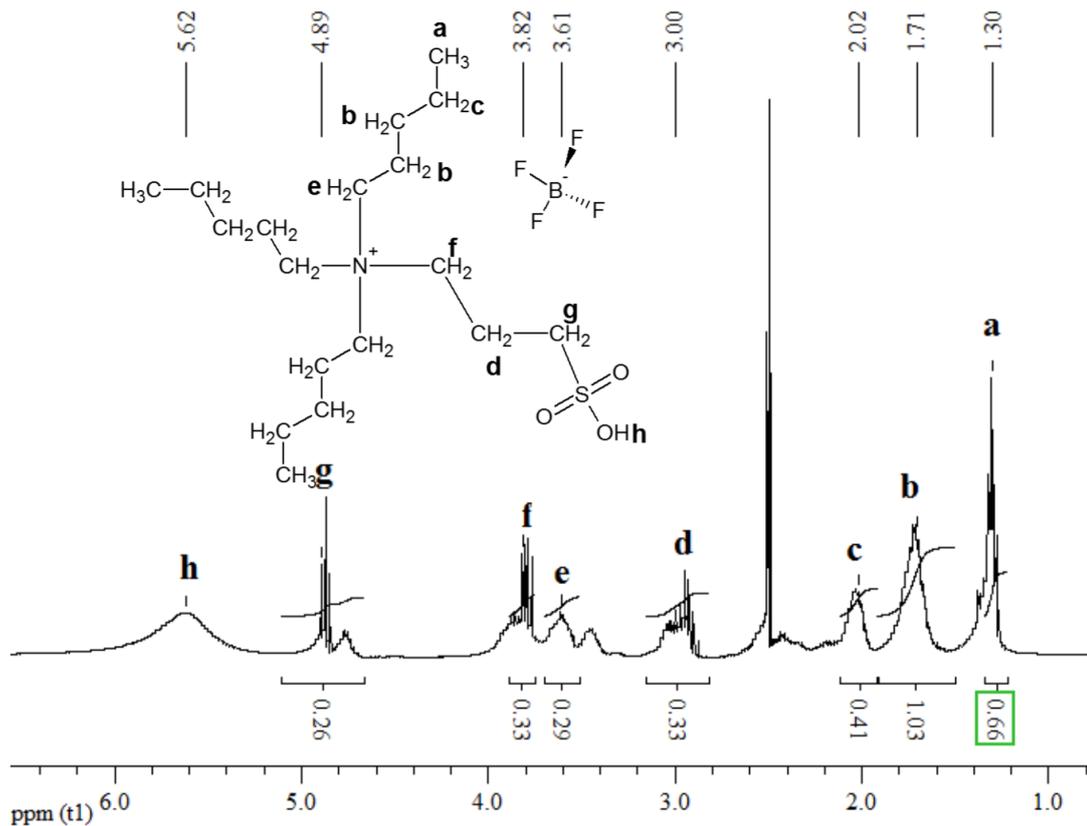
**Figura 16** – Síntese do LI tetrafluoroborato de ácido 3-tripentilamônio-propanosulfônico.

A estrutura do LI tetrafluoroborato de ácido 3-tripentilamônio-propanosulfônico (C<sub>5</sub>AC<sub>3</sub>S.BF<sub>4</sub>) sintetizado foi comprovada através dos espectros de IV e por RNM de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, apresentados nas Figuras 17, 18 e 19, respectivamente.



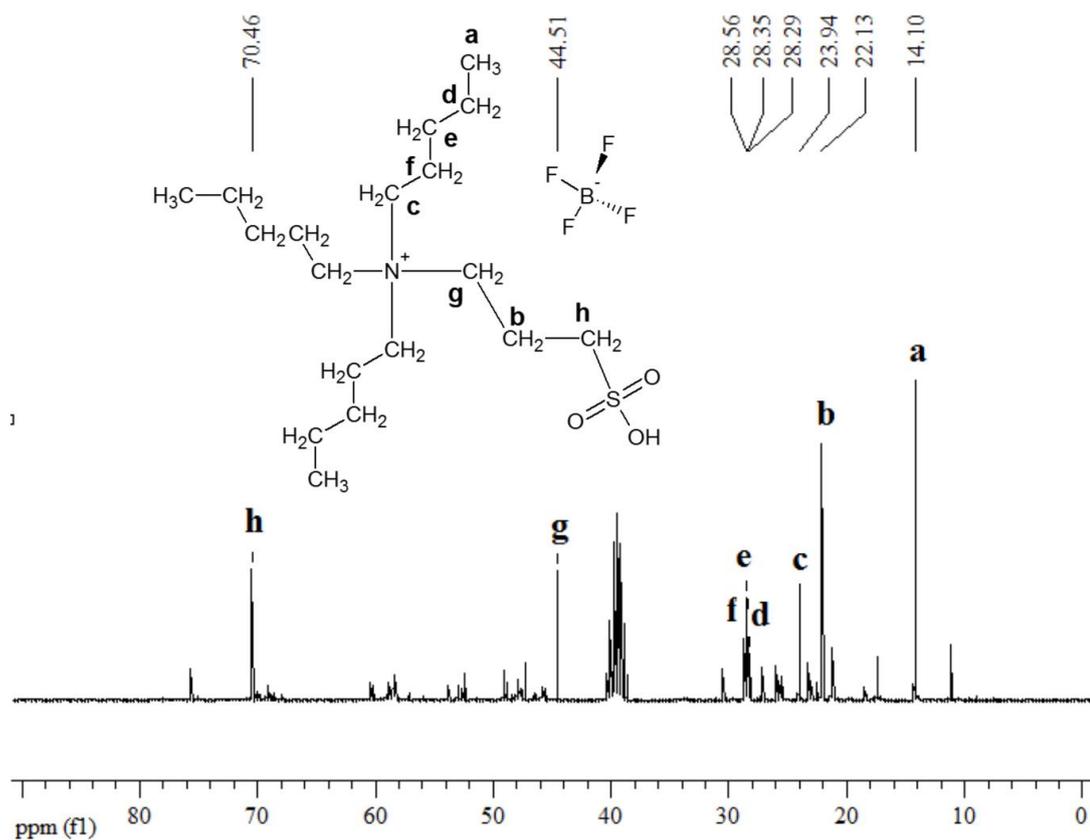
**Figura 17** – Espectro do LI tetrafluoroborato de ácido 3-tripentilamônio-propanosulfônico (C<sub>5</sub>AC<sub>3</sub>S.BF<sub>4</sub>),

Através dos espectros de IV foi possível observar as seguintes bandas: a deformação axial da ligação O–H em 33367 cm<sup>-1</sup>, a deformação axial da ligação C–N em 1706 cm<sup>-1</sup>, a deformação axial da ligação C–H em 2871 cm<sup>-1</sup> e a deformação angular, ambos em 1473 cm<sup>-1</sup> e 1420 cm<sup>-1</sup>. O espectro do TEA-PS mostrou também uma deformação axial assimétrica da ligação S=O em 1356 cm<sup>-1</sup> e 1174 cm<sup>-1</sup> <sup>67,68</sup>. A grande diferença entre os espectros está no aparecimento de uma banda bem forte no espectro do C<sub>4</sub>AC<sub>3</sub>S.BF<sub>4</sub> em 1036 cm<sup>-1</sup> referente a deformação axial da ligação B–F.



**Figura 18** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 Hz, DMSO) do  $\text{LiC}_5\text{AC}_3\text{S} \cdot \text{BF}_4$ .

Os picos observados neste espectro são: d 1,30 (t, 3H), 1,71 (m, 2H), 2,02 (m, 2H), 3,00 (m, 2H), 3,61 (m, 2H), 4,89 (m, 2H), 5,62 (s, 1H).

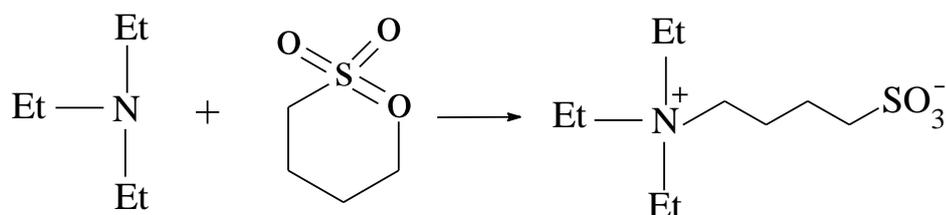


**Figura 19** – Espectro de RMN <sup>13</sup>C (300 Hz, DMSO) do LI C<sub>5</sub>AC<sub>3</sub>S.BF<sub>4</sub>.

Os picos observados no espectro são: <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO, ppm): d 14,10, 22,13, 23,94, 28,29, 28,35, 28,56, 44,51, 70,46).

### 5.1.5 Síntese do precursor C<sub>2</sub>AC<sub>4</sub>S

O precursor 3-trietilamônio-butanossultona foi sintetizado pela reação da 1,4-butanossultona com a trietilamina (Figura 20), utilizando acetato de etila como solvente, por 2h a 50 °C. O rendimento da reação foi de 52%



**Figura 20** - Síntese do precursor C<sub>2</sub>AC<sub>4</sub>S.

### 5.1.6 Síntese do LI C<sub>2</sub>AC<sub>4</sub>S.BF<sub>4</sub>

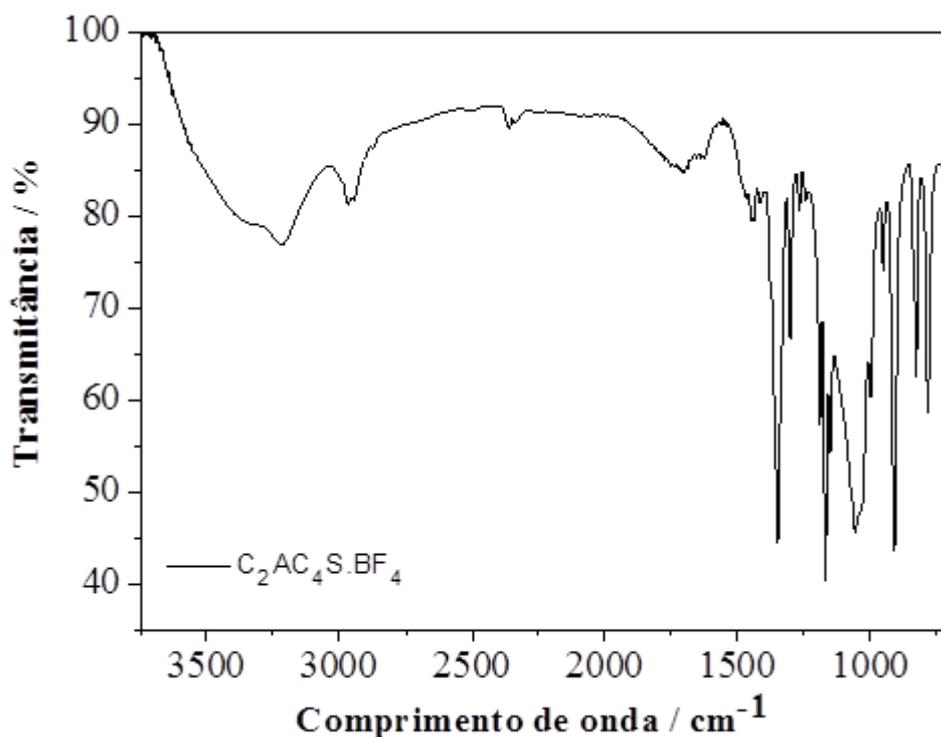
A síntese do líquido iônico tetrafluoroborato de ácido trietilamônio-butanossulfônico (C<sub>2</sub>AC<sub>4</sub>S.BF<sub>4</sub>) foi realizada pela reação do precursor C<sub>2</sub>AC<sub>4</sub>S com o ácido tetrafluorobórico, com tempo de reação de 1 h à temperatura ambiente, produzindo um líquido de cor clara e viscoso (Figura 21).

Este LI tem propriedades de ácido de Brønsted (doador de H<sup>+</sup>) e de ácido de Lewis (receptor de par eletrônico), favorecendo seu uso como eletrólito na eletrólise da água.



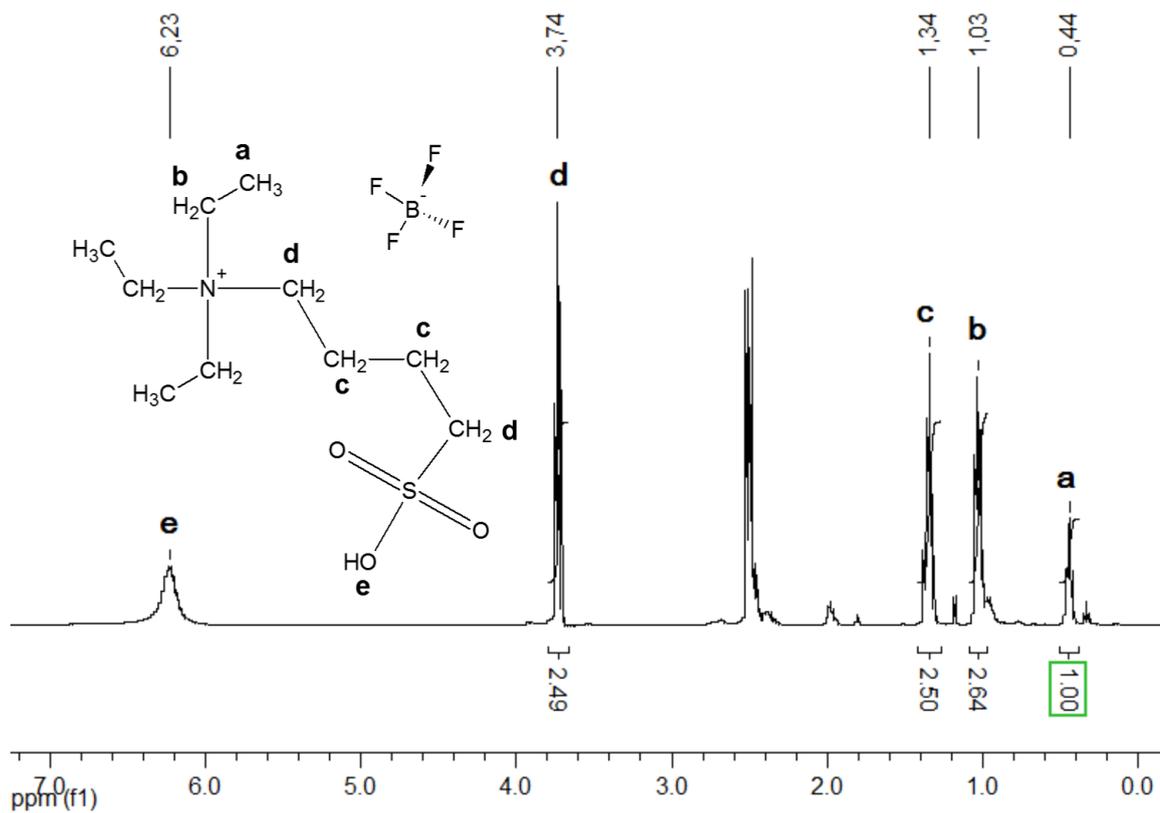
**Figura 21-** Síntese do LI tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-butanossulfônico.

A estrutura do LI tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-butanossulfônico (C<sub>2</sub>AC<sub>4</sub>S.BF<sub>4</sub>) sintetizado foi comprovada através dos espectros de IV e por RNM de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, apresentados nas Figuras 22, 23 e 24, respectivamente.



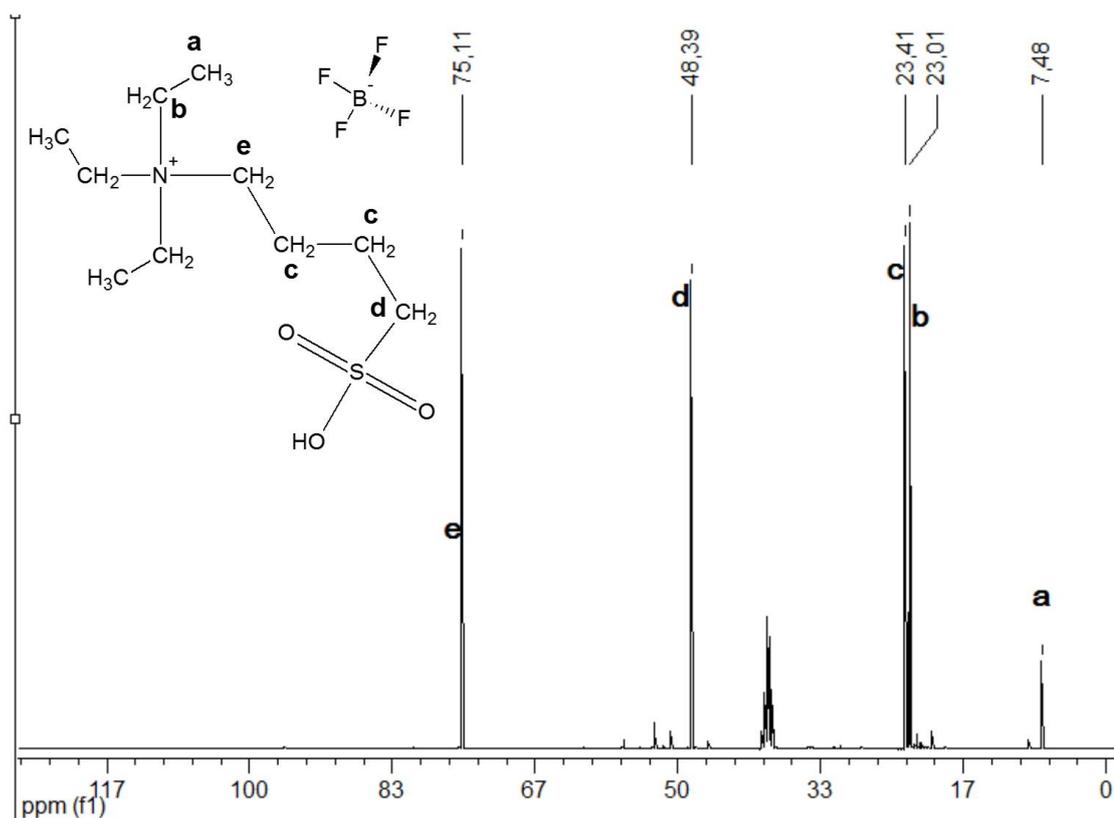
**Figura 22** - Espectro do LI tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-butanossulfônico ( $C_2AC_4S.BF_4$ ),

Através dos espectros de IV foi possível observar as seguintes bandas: a deformação axial da ligação O–H em  $3214\text{ cm}^{-1}$ , a deformação axial da ligação C–N em  $1706\text{ cm}^{-1}$ , a deformação axial da ligação C–H em  $2968\text{ cm}^{-1}$  e a deformação angular em  $1444\text{ cm}^{-1}$ . O espectro também mostrou uma deformação axial assimétrica da ligação S=O em  $1349\text{ cm}^{-1}$  e  $1171\text{ cm}^{-1}$  <sup>67,68</sup>. A grande diferença entre os espectros está no aparecimento de uma banda bem forte no espectro do  $C_4AC_3S.BF_4$  em  $1055\text{ cm}^{-1}$  referente a deformação axial da ligação B–F.



**Figura 23** - Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 Hz, DMSO) do LI C<sub>5</sub>AC<sub>3</sub>S.BF<sub>4</sub>.

Os picos observados neste espectro são: d 0,44 (t, 3H), 1,03 (m, 2H), 1,34 (m, 2H), 3,74 (t, 2H), 6,23 (s, 1H).

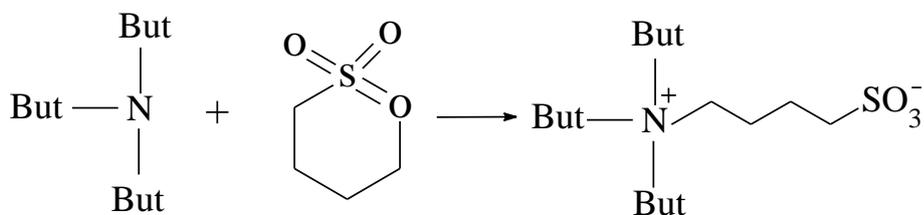


**Figura 24** - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (300 Hz, DMSO) do  $\text{Li C}_5\text{AC}_3\text{S.BF}_4$ .

Os picos observados no espectro são:  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO, ppm): d 7,48, 23,01, 23,41, 48,39, 75,11).

### 5.1.7 Síntese do precursor $\text{C}_4\text{AC}_4\text{S}$

O precursor 3-tributilamônio-butanossultona foi sintetizado pela reação da 1,4-butanossultona com a tributilamina (Figura 25), utilizando acetato de etila como solvente, por 2 h a  $50^\circ\text{C}$ . O rendimento da reação foi de 58%

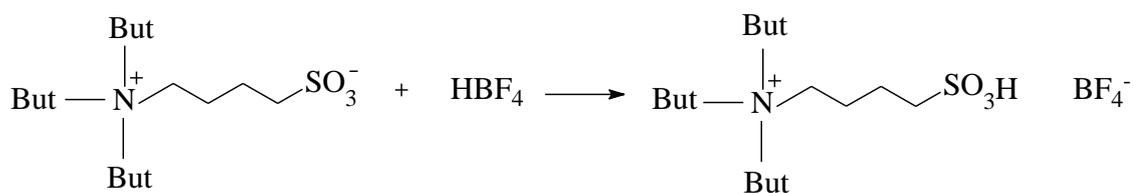


**Figura 25** - Síntese do precursor  $\text{C}_4\text{AC}_4\text{S}$ .

### 5.1.8 Síntese do LI C<sub>4</sub>AC<sub>4</sub>S.BF<sub>4</sub>

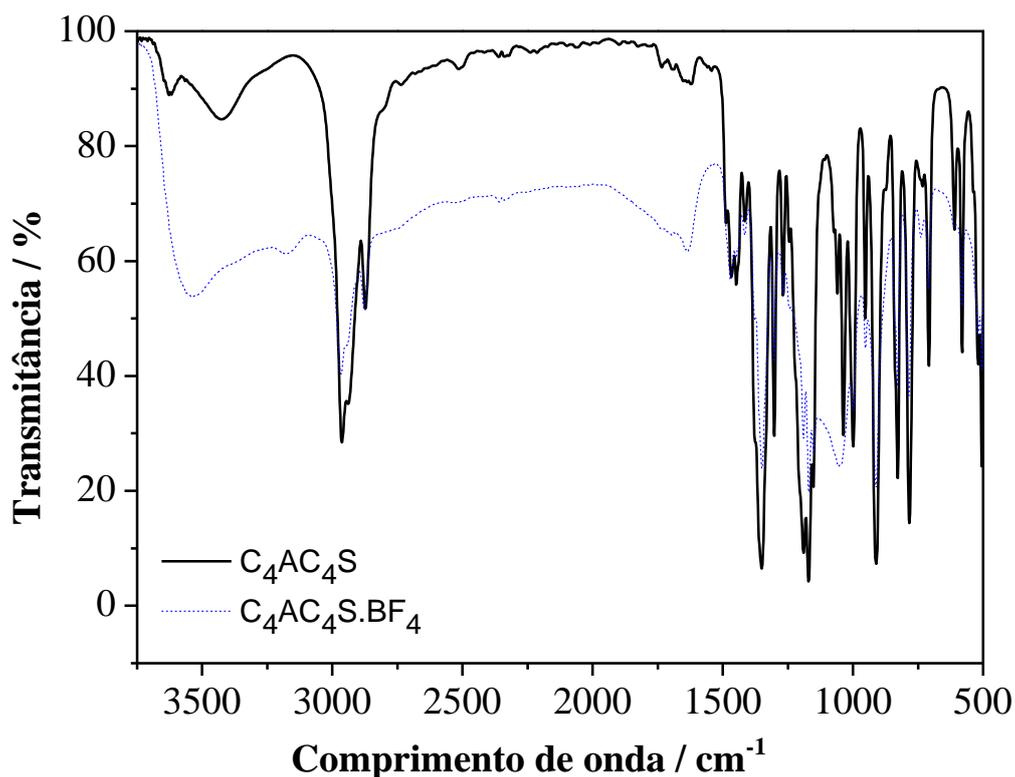
A síntese do líquido iônico tetrafluoroborato de ácido tributilamônio-butanossulfônico (C<sub>4</sub>AC<sub>4</sub>S.BF<sub>4</sub>) foi realizada pela reação do precursor C<sub>4</sub>AC<sub>4</sub>S com o ácido tetrafluorobórico, com tempo de reação de 1 h à temperatura ambiente, produzindo um líquido de cor clara e viscoso (Figura 26).

Este LI tem propriedades de ácidos de Brønsted (doador de H<sup>+</sup>) e de Lewis (receptor de par eletrônico), favorecendo seu uso como eletrólito na eletrólise da água.



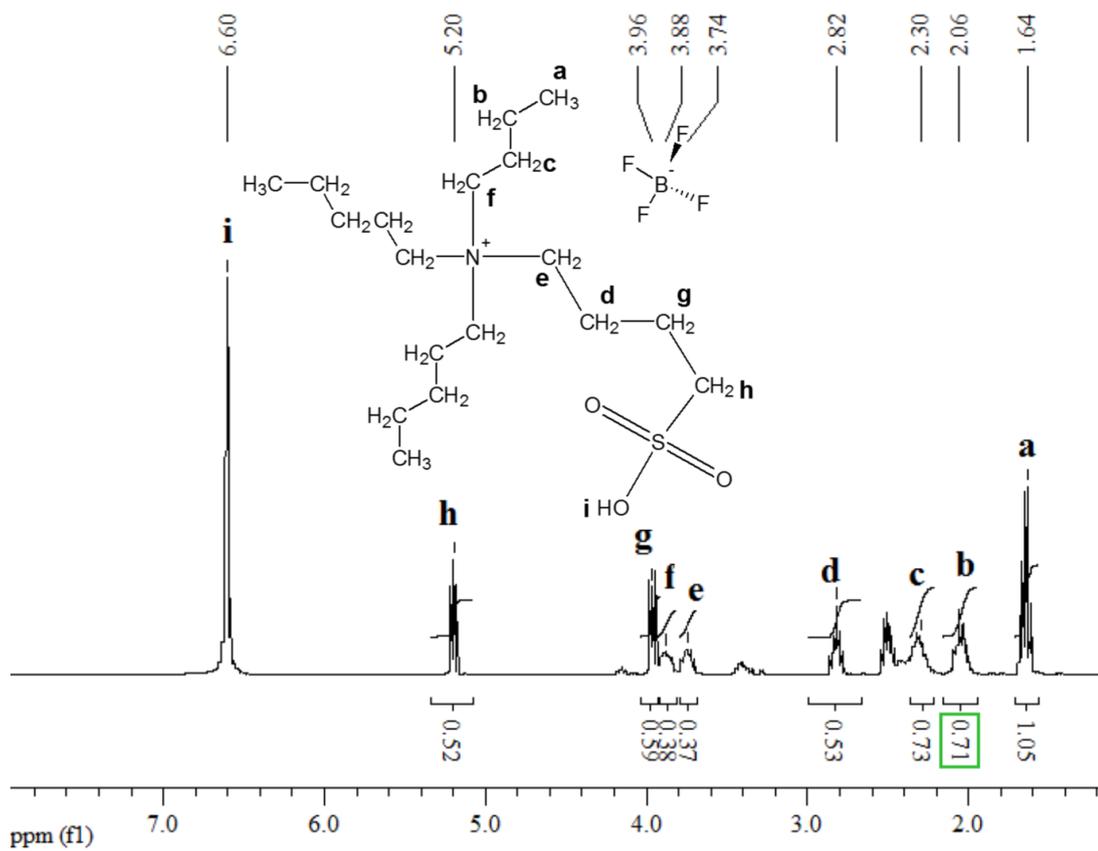
**Figura 26-** Síntese do LI tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-butanossulfônico.

A estrutura do LI tetrafluoroborato de ácido 3-tributilamônio-butanossulfônico (C<sub>4</sub>AC<sub>4</sub>S.BF<sub>4</sub>) sintetizado no laboratório foi comprovada através dos espectros de IV e por RNM de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, apresentados nas Figuras, 27, 28 e 29, respectivamente.



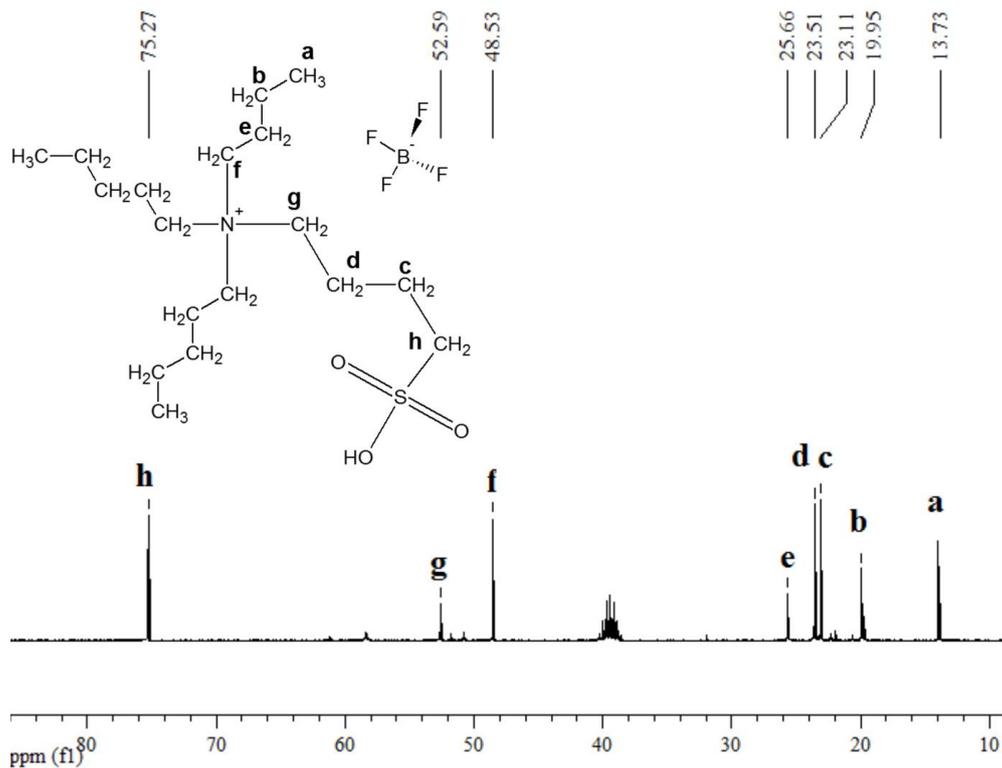
**Figura 27** - Espectros de IV do  $C_4AC_4S$  (linha contínua preta) e  $C_4AC_4S.BF_4$  (linha pontilhada azul).

Através dos espectros de IV foi possível observar as seguintes bandas: a deformação axial da ligação O–H em  $3627\text{ cm}^{-1}$ , a deformação axial da ligação C–N em  $1631\text{ cm}^{-1}$ , a deformação axial da ligação C–H em  $3410\text{ cm}^{-1}$  e a deformação angular em  $1474\text{ cm}^{-1}$ . O espectro também mostrou uma deformação axial assimétrica da ligação S=O em  $1353\text{ cm}^{-1}$  e  $1178\text{ cm}^{-1}$  <sup>67,68</sup>. A grande diferença entre os espectros está no aparecimento de uma banda bem forte no espectro do  $C_4AC_4S.BF_4$  em  $1042\text{ cm}^{-1}$  referente a deformação axial da ligação B–F.



**Figura 28** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 Hz, DMSO) do  $\text{LI C}_4\text{AC}_4\text{S.BF}_4$ .

Os picos observados neste espectro são: d 1,64 (t, 3H), 2,06 (m, 2H), 2,30 (m, 2H), 2,82 (m, 2H), 3,74 (m, 2H), 3,88 (m, 2H), 3,960 (t, 2H), 5,20 (t, 2H), 6,60 (s, 1H).

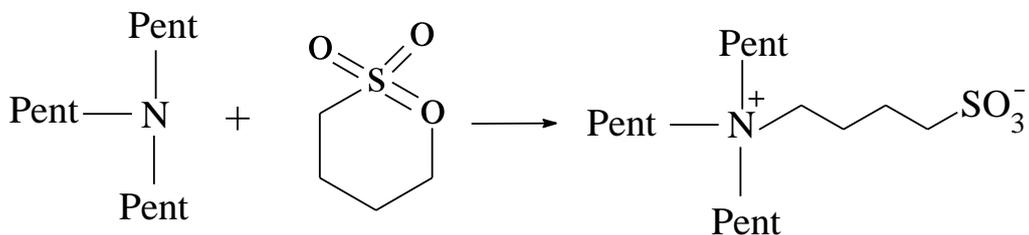


**Figura 29** - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (300 Hz, DMSO) do  $\text{Li C}_5\text{AC}_3\text{S.BF}_4$ .

Os picos observados no espectro são:  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO, ppm): d 13,73, 19,95, 23,11, 23,51, 25,66, 48,53, 52,59, 75,27).

### 5.1.9 Síntese do precursor $\text{C}_5\text{AC}_4\text{S}$

O precursor 3-tripentiamônio-butanossulfona foi sintetizado pela reação da 1,4-butanossulfona com a tripentilamina (Figura 30), utilizando acetato de etila como solvente, por 2h a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . O rendimento da reação foi de 52%.

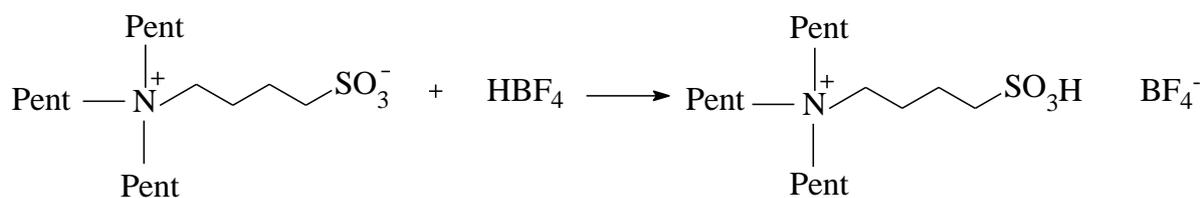


**Figura 30** - Síntese do precursor  $\text{C}_5\text{AC}_4\text{S}$ .

### 5.1.10 Síntese do LI C<sub>5</sub>AC<sub>4</sub>S.BF<sub>4</sub>

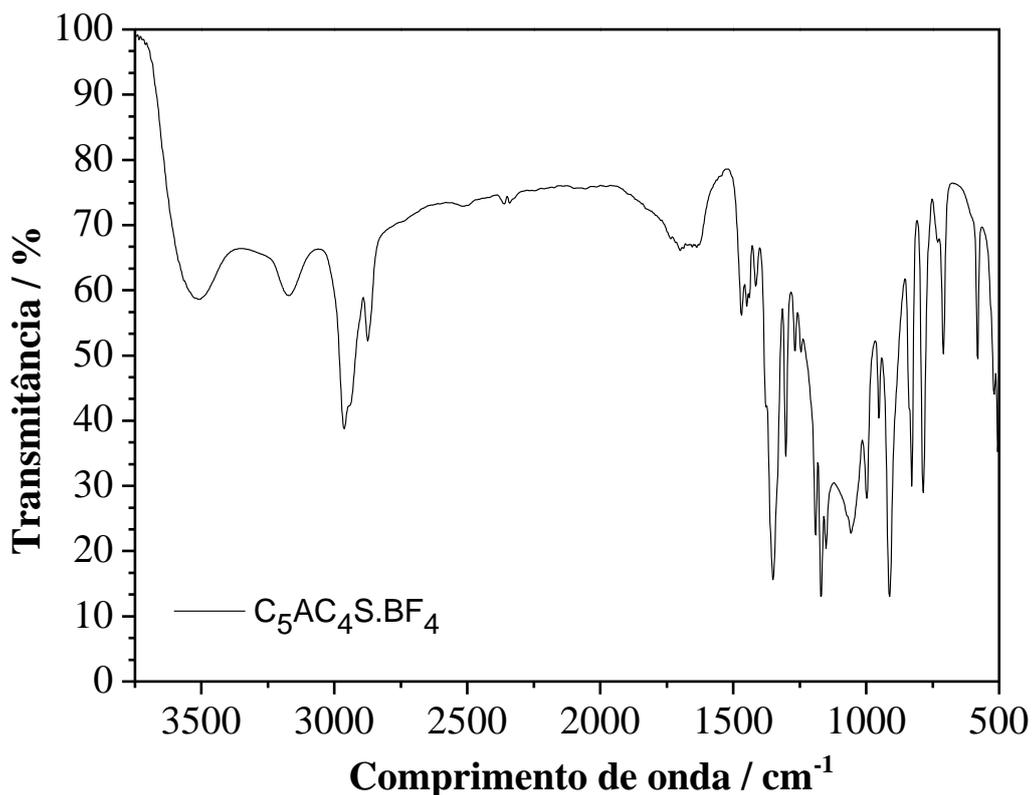
A síntese do líquido iônico tetrafluoroborato de ácido tripentilamônio-butanossulfônico (C<sub>5</sub>AC<sub>4</sub>S.BF<sub>4</sub>) foi realizada pela reação do precursor C<sub>4</sub>AC<sub>4</sub>S com o ácido tetrafluorobórico, com tempo de reação de 1 h à temperatura ambiente, produzindo um líquido de cor clara e viscoso (Figura 31).

Este LI tem propriedade de ácidos de Brønsted (doador de H<sup>+</sup>) e de Lewis (receptor de par eletrônico), favorecendo seu uso como eletrólito na eletrólise da água.



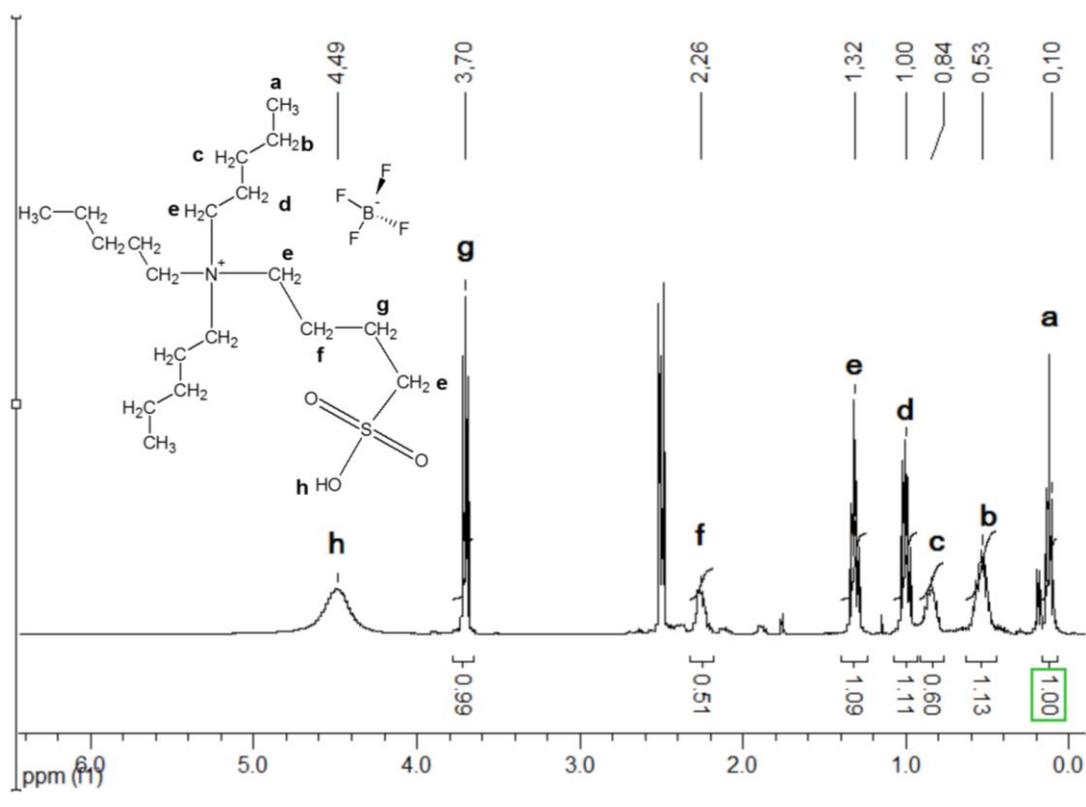
**Figura 31-** Síntese do LI tetrafluoroborato de ácido 3-tripentilamônio-butanossulfônico.

A estrutura do LI tetrafluoroborato de ácido 3-tripentilamônio-butanossulfônico (C<sub>5</sub>AC<sub>4</sub>S.BF<sub>4</sub>) sintetizado foi comprovada através dos espectros de IV e por RNM de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, apresentados nas Figuras 32, 33 e 34, respectivamente.



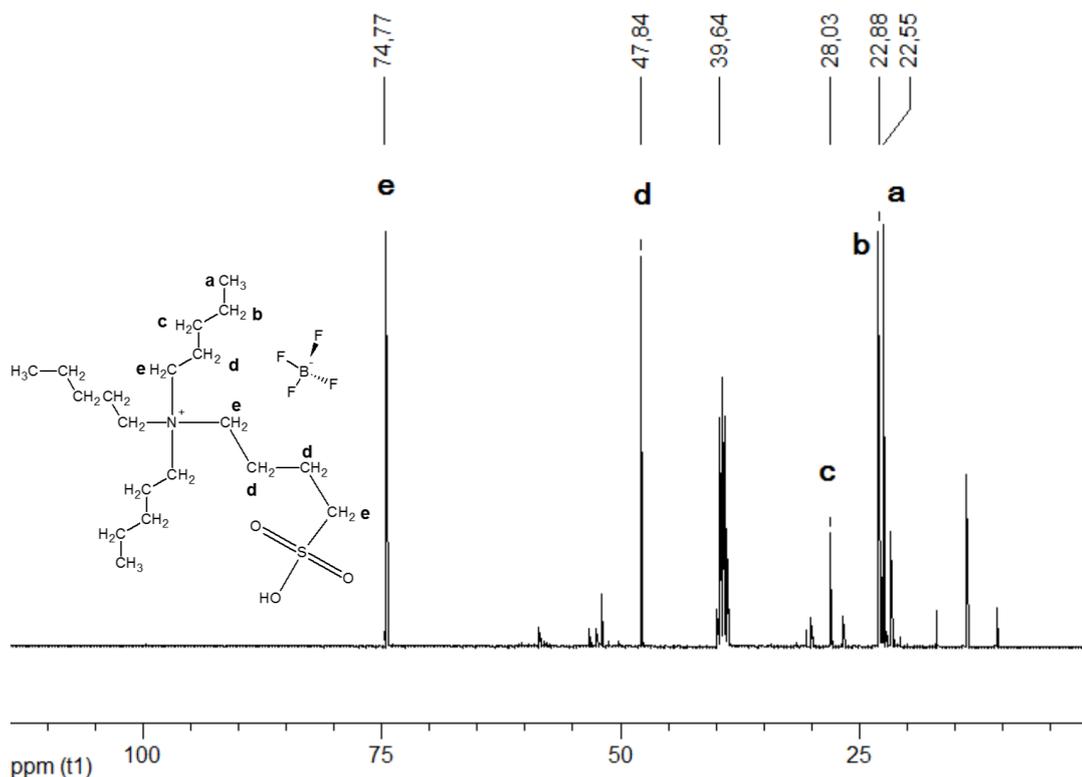
**Figura 32** - Espectros de IV do LI tetrafluoroborato de ácido 3-tripentilamônio-butanossulfônico (C<sub>5</sub>AC<sub>4</sub>S.BF<sub>4</sub>).

Através dos espectros de IV foi possível observar as seguintes bandas: a deformação axial da ligação O–H em 3520 cm<sup>-1</sup>, a deformação axial da ligação C–N em 1699 cm<sup>-1</sup>, a deformação axial da ligação C–H em 3171 cm<sup>-1</sup> e a deformação angular em 1469 cm<sup>-1</sup>. O espectro também mostrou uma deformação axial assimétrica da ligação S=O em 1414 cm<sup>-1</sup> e 1168 cm<sup>-1</sup> <sup>67,68</sup>. A grande diferença entre os espectros está no aparecimento de uma banda bem forte no espectro do C<sub>5</sub>AC<sub>4</sub>S.BF<sub>4</sub> em 1061 cm<sup>-1</sup> referente a deformação axial da ligação B–F.



**Figura 33** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 Hz, DMSO) do LI  $\text{C}_5\text{AC}_4\text{S}\cdot\text{BF}_4$ .

Os picos observados neste espectro são: d 0,1 (t, 3H), 0,53 (m, 2H), 0,84 (m, 2H), 1,00 (m, 2H), 1,32 (m, 2H), 2,26 (m, 2H), 3,70 (t, 2H), 4,49 (s, 1H).

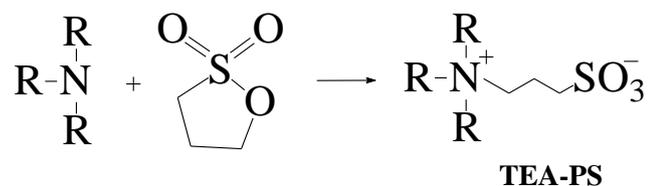


**Figura 34** - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (300 Hz, DMSO) do LI  $\text{C}_5\text{AC}_4\text{S}.\text{BF}_4$ .

Os picos observados no espectro são:  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO, ppm): d 22,55, 22,88, 28,03, 39,64, 47,87, 74,77.

### 5.1.11 Síntese do precursor $\text{C}_2\text{AC}_3\text{S}$ ou TEA-PS

O composto zwitteriônico (cargas opostas na mesma estrutura, Figura 35) 3-trietilamônio-propanossultona (TEA-PS), um pó branco com ponto de fusão de 144 °C, foi sintetizado pela reação da 1,3-propanesultona e trietilamina Figura 35. Este composto foi descrito na literatura como ativo em reações de catálise ácida, incluindo a dimerização de olefinas <sup>65,66</sup>.

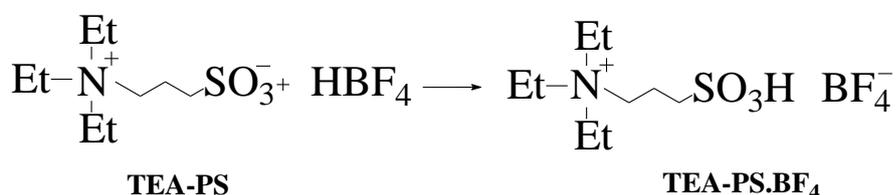


**Figura 35** – Síntese do precursor TEA-PS.

O bom desempenho do TEA-PS/HCl em reações de dimerização pode ser resultante das características dos ácidos de Brønsted e Lewis destes compostos, possibilitando seu uso como eletrólito na eletrólise da água.

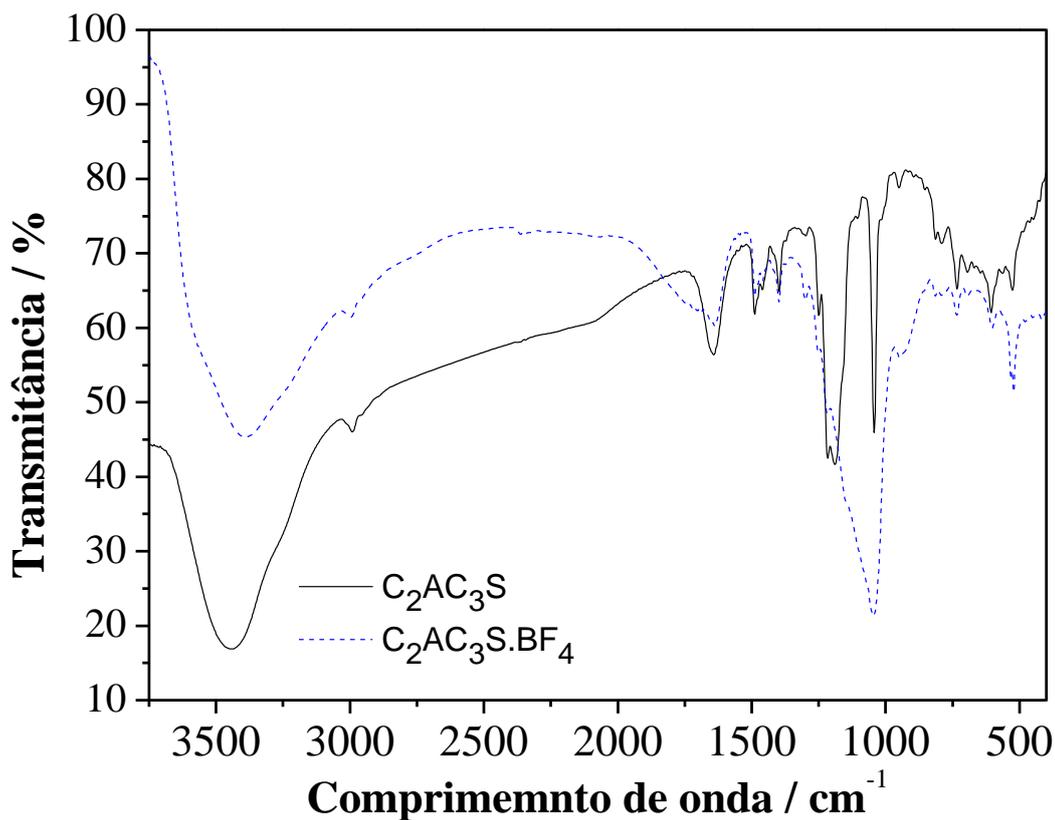
#### 5.1.12 Síntese do LI C<sub>2</sub>AC<sub>3</sub>S.BF<sub>4</sub> ou TEA-PS.BF<sub>4</sub>

A síntese do líquido iônico tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanosulfônico (TEA-PS.BF<sub>4</sub>) foi realizada num tempo de 2 h a 90 °C, produzindo um líquido branco e viscoso. Este LI tem propriedades de ácidos de Brønsted (doador de H<sup>+</sup>) e de Lewis (receptor de par eletrônico), favorecendo seu uso como eletrólito na eletrólise da água, Figura 36.



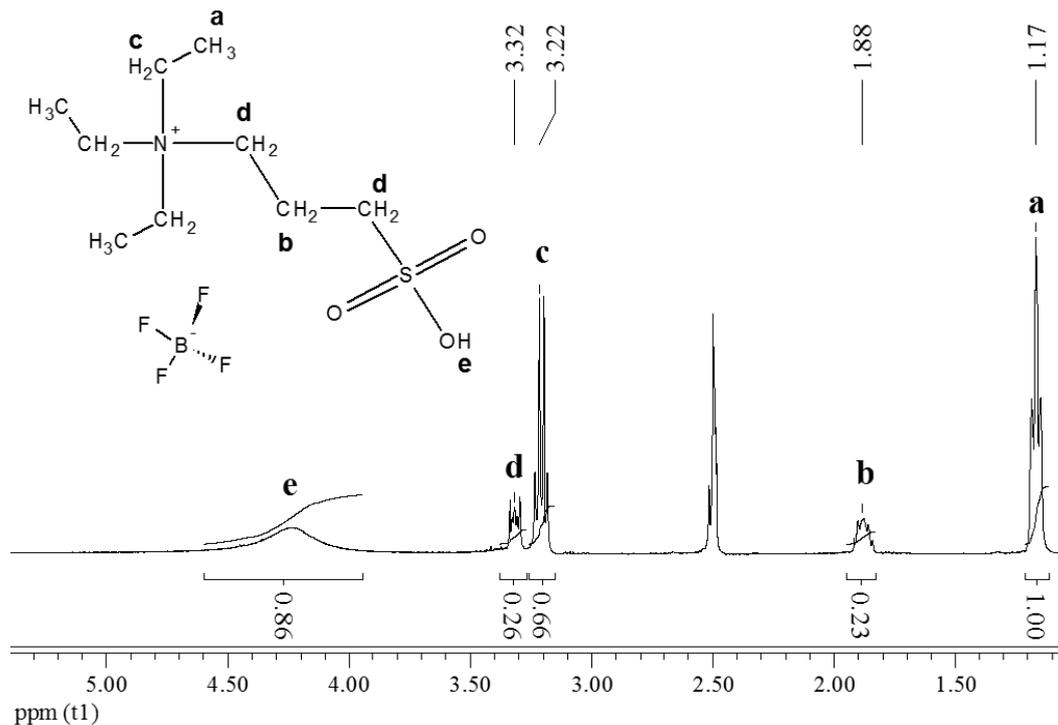
**Figura 36** – Síntese do LI tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanosulfônico (TEA-PS.BF<sub>4</sub>).

A estrutura do LI tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanosulfônico (TEA-PS.BF<sub>4</sub>) sintetizado foi comprovada através dos espectros de IV e por RNM de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, apresentados nas Figuras 37, 38 e 39, respectivamente.



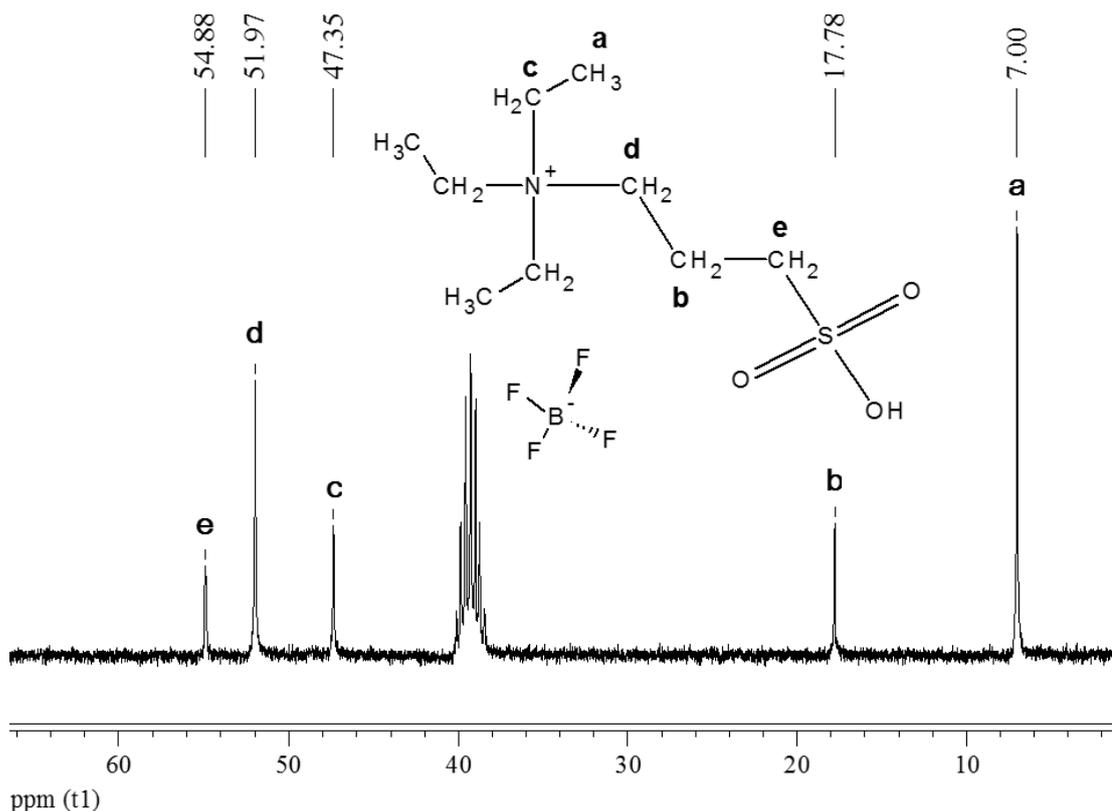
**Figura 37** – Espectros de IV do C<sub>2</sub>AC<sub>3</sub>S ou TEA-PS (linha contínua) e C<sub>2</sub>AC<sub>3</sub>S.BF<sub>4</sub> ou TEA-PS.BF<sub>4</sub> (linha pontilhada).

Através dos espectros de IV foi possível observar as seguintes bandas: a deformação axial da ligação O–H em 3434 cm<sup>-1</sup>, a deformação axial da ligação C–N em 1641 cm<sup>-1</sup>, a deformação axial da ligação C–H em 2938 e a deformação angular, ambos em 1492 cm<sup>-1</sup> e 1397 cm<sup>-1</sup>. O espectro do TEA-PS mostrou também uma deformação axial assimétrica da ligação S=O em 1224 cm<sup>-1</sup> e 1187 cm<sup>-1</sup> e deformação axial da ligação S–O em 1037 cm<sup>-1</sup> <sup>67,68</sup>. A grande diferença entre os espectros está no aparecimento de uma banda forte no espectro do TEA-PS.BF<sub>4</sub> em 1039 cm<sup>-1</sup> referente a deformação axial da ligação B–F.



**Figura 38** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 Hz, DMSO) do LI TEA-PS. $\text{BF}_4$ .

Os picos observados neste espectro são: d 1,17 (t, 3H), 1,88 (m, 2H), 3,22 (m, 2H), 3,32 (m, 2H), 4,23 (s, 1H).



**Figura 39** – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (300 Hz, DMSO) do LI TEA-PS. $\text{BF}_4$ .

Os picos observados no espectro são:  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO, ppm): d 7,00, 17,78, 47,35, 51,97, 54,88).

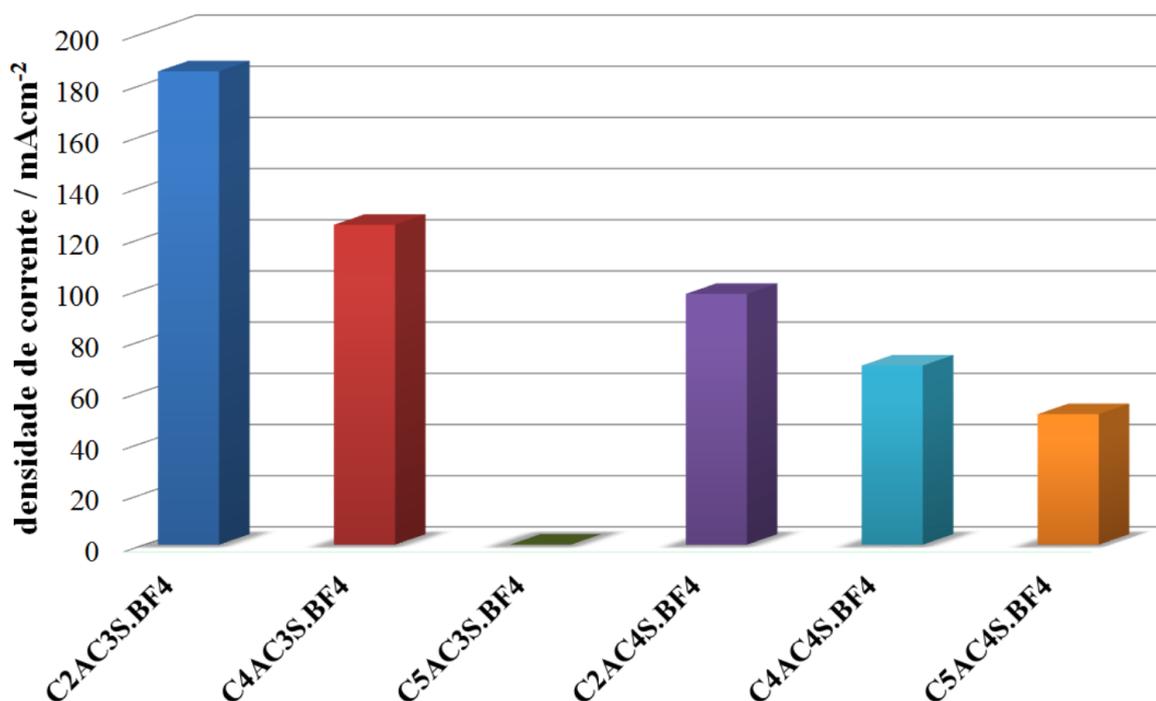
## 5.2 Eficiência na produção de $\text{H}_2$ via eletrólise da água utilizando os novos líquidos iônicos como eletrólito

Após síntese e caracterização, os novos líquidos iônicos foram testados como eletrólitos na eletrólise da água, visando a obtenção do gás hidrogênio. Foi definido como concentração padrão para todos os testes, soluções aquosas de LI 0,1 M, utilizando como eletrodo de trabalho, contra-eletrodo e eletrodo de quase-referência a Pt, onde foi aplicado um sobrepotencial de -2,0 V.

Todas as cronoamperometrias foram realizadas em célula de Hoffmann, com capacidade de 100 mL de solução eletrolítica, onde foi possível comparar o desempenho como eletrólito (Figura 40) de cada LI, bem como a eficiência de cada eletrólise. As

cronoamperometrias foram realizadas nas mesmas condições para os seis líquidos iônicos, solução aquosa de LI 0,1 M, temperatura de operação controlada à 25 °C.

Para todas as soluções, foi avaliada a corrente de eletrólise para obtenção de 25 mL de gás H<sub>2</sub>, medidos na Célula de Hoffmann. Com isso, foi possível calcular a eficiência faradaica e o tempo decorrido para a eletrólise em cada sistema.



**Figura 40** - Comparativo da produção de H<sub>2</sub> utilizando como eletrólito os novos líquidos iônicos. Condições: 25 °C, concentração do eletrólito: 0,1 M, área do eletrodo de trabalho: 0,23 cm<sup>2</sup>.

A Figura 40 apresenta os valores de densidade de corrente para os novos LIs utilizados como eletrólitos na eletrólise da água para a produção de gás hidrogênio. A maior densidade de corrente (185 mAcm<sup>-2</sup>) foi observada quando utilizado o LI C<sub>2</sub>AC<sub>3</sub>S.BF<sub>4</sub> ou TEA-PS.BF<sub>4</sub>. A segunda maior densidade de corrente foi observada quando utilizado o LI C<sub>4</sub>AC<sub>3</sub>S.BF<sub>4</sub> como eletrólito (125 mAcm<sup>-2</sup>).

Foram feitas medidas de condutividade, pH e teste de solubilidade, onde foi possível observar a influência do tamanho das cadeias nos LIs na eficiência da produção de H<sub>2</sub>. Na Figura 40 são apresentados os valores de densidade de corrente em mAcm<sup>-2</sup>, condutividade

em  $\text{mScm}^{-1}$  e pH para cada novo LI, sendo que todas as medidas foram feitas em temperatura controlada de 25 °C, utilizando solução aquosa de LI de 0,1 M.

**Tabela 3** – Comparativo das densidades de corrente, condutividades, pH e solubilidade dos seis novos líquidos iônico, temperatura de operação de 25 °C.

LI	$i$ $\text{mAcm}^{-2}$	$\sigma$ / $\text{mScm}^{-1}$	pH	Solubilidade em água
<b>C<sub>2</sub>AC<sub>3</sub>S.BF<sub>4</sub></b>	185	135,2	0,80	Solúvel
<b>C<sub>4</sub>AC<sub>3</sub>S.BF<sub>4</sub></b>	125	0,0091	1,20	Solúvel
<b>C<sub>5</sub>AC<sub>3</sub>S.BF<sub>4</sub></b>	ND	0,060	1,38	Parcialmente Solúvel
<b>C<sub>2</sub>AC<sub>4</sub>S.BF<sub>4</sub></b>	98	0,047	1,50	Solúvel
<b>C<sub>4</sub>AC<sub>4</sub>S.BF<sub>4</sub></b>	70	11,22	1,48	Solúvel
<b>C<sub>5</sub>AC<sub>4</sub>S.BF<sub>4</sub></b>	51	9,12	1,86	Parcialmente Solúvel

ND = não possível realizar a cronoamperometria.

O aumento de cadeia, tanto nas aminas quanto nas sultonas, alterou o desempenho destes líquidos iônicos na eletrólise da água quando utilizados como eletrólitos. A diminuição no desempenho na eletrólise da água destes LIs com maiores cadeias, tanto nos grupos amina quanto sultona, pode ser atribuído a vários fatores: menor solubilidade destes líquidos iônicos em água, aumento do pH desses LIs em comparação ao LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> e alteração do rearranjo molecular.

Como consequência deste aumento de cadeia, os LIs C<sub>5</sub>AC<sub>4</sub>S.BF<sub>4</sub> e C<sub>5</sub>AC<sub>3</sub>S.BF<sub>4</sub> apresentaram pouca solubilidade em água e, conseqüentemente, baixos valores de densidade de corrente durante a eletrólise da água, além de apresentarem maiores valores de pH quando comparados aos outros LI.

O menor valor de pH do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub>, além da alta condutividade, pode ser uma das explicações para o bom desempenho desse líquido iônico como eletrólito na eletrólise. A produção de H<sub>2</sub> pela eletrólise da água depende tanto de fatores cinéticos quanto de transporte de massa. Quanto menor o pH da solução, menor o sobrepotencial necessário para a eletrólise. Como o potencial de eletrólise foi fixado em -2,0 V, a eletrólise executada em soluções de maior pH é feita em menor sobrepotencial, resultando em menores valores de corrente. Além disso, soluções de maior condutividade auxiliam no transporte tanto de reagentes quanto de produtos em relação à superfície dos eletrodos.

*Conclusão Parcial: a análise dos resultados da Tabela 3 indicam que quanto maior a cadeia carbônica, menor a solubilidade e menor a concentração da solução saturada. Além disso, cadeias maiores dificultam a dissociação do LI, diminuindo a condutividade e aumentando o pH da solução, o que dificulta, tanto em termos cinéticos quanto em termos de transporte de massa, a produção de gás H<sub>2</sub> por eletrólise.*

Depois de analisados e comparados todos os novos LIs, foi possível concluir que o melhor desempenho como eletrólito na eletrólise da água para a produção de hidrogênio foi obtido com o LI C<sub>2</sub>AC<sub>3</sub>S.BF<sub>4</sub> ou TEA-PS.BF<sub>4</sub>. Em virtude dos resultados obtidos, este líquido iônico foi escolhido para ser estudado com mais detalhe, tanto na sua caracterização físico-química quanto em testes catalíticos e eletroquímicos.

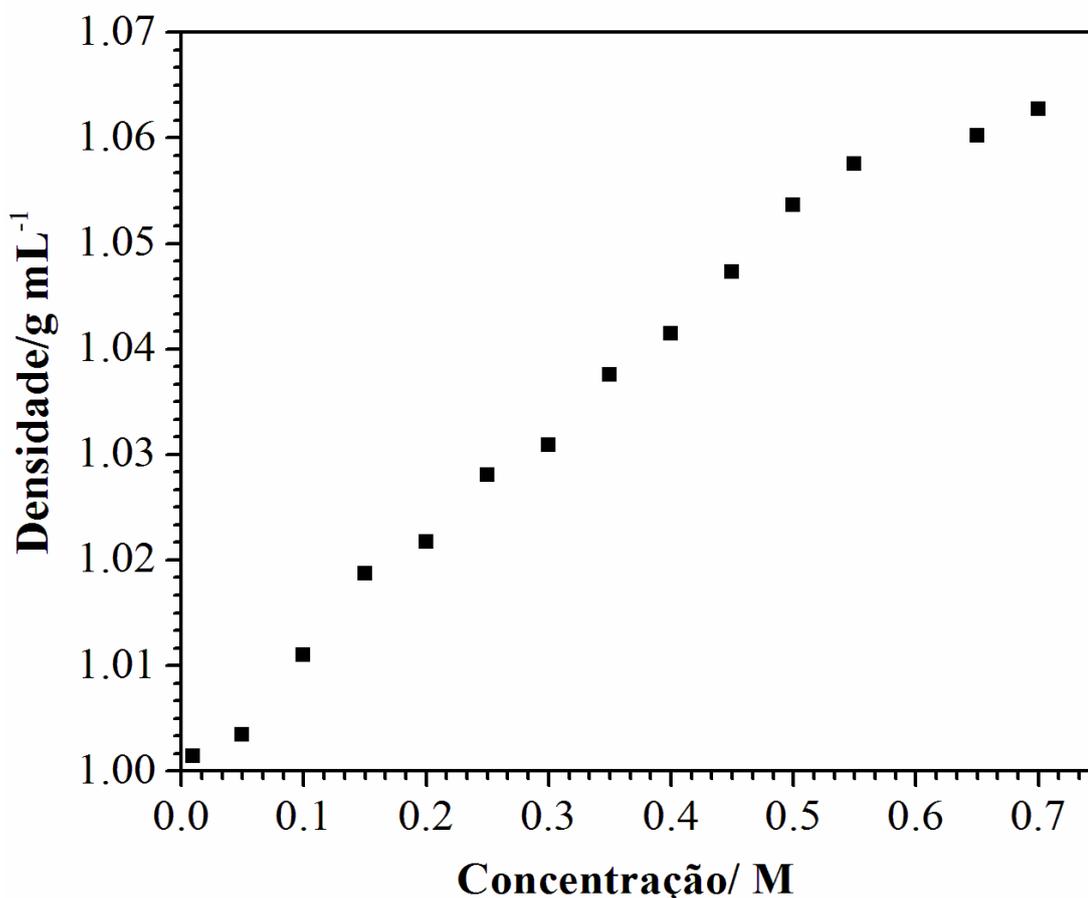
### **5.3 Determinação das propriedades físico-químicas do líquido iônico C<sub>2</sub>AC<sub>3</sub>S.BF<sub>4</sub> ou TEA-PS.BF<sub>4</sub>**

As seguintes propriedades físico-químicas foram determinadas para o LI TEA-PS.BF<sub>4</sub>: densidade, viscosidade, tensão superficial e condutividade, além da determinação do coeficiente de difusão e dos raios hidrodinâmicos, com o objetivo de avaliar seu potencial como eletrólito aquoso em processos eletroquímicos.

#### **5.3.1 Determinação da densidade**

O resultado da determinação das densidades das soluções aquosas do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> em função da concentração é apresentado na Figura 41, na faixa de concentração molar de LI entre 0,001 a 0,70 M. Foi utilizada uma pipeta volumétrica de 5 mL, previamente calibrada,

para posterior determinação da densidade. Todas as medidas foram realizadas a 25 °C e em triplicata.



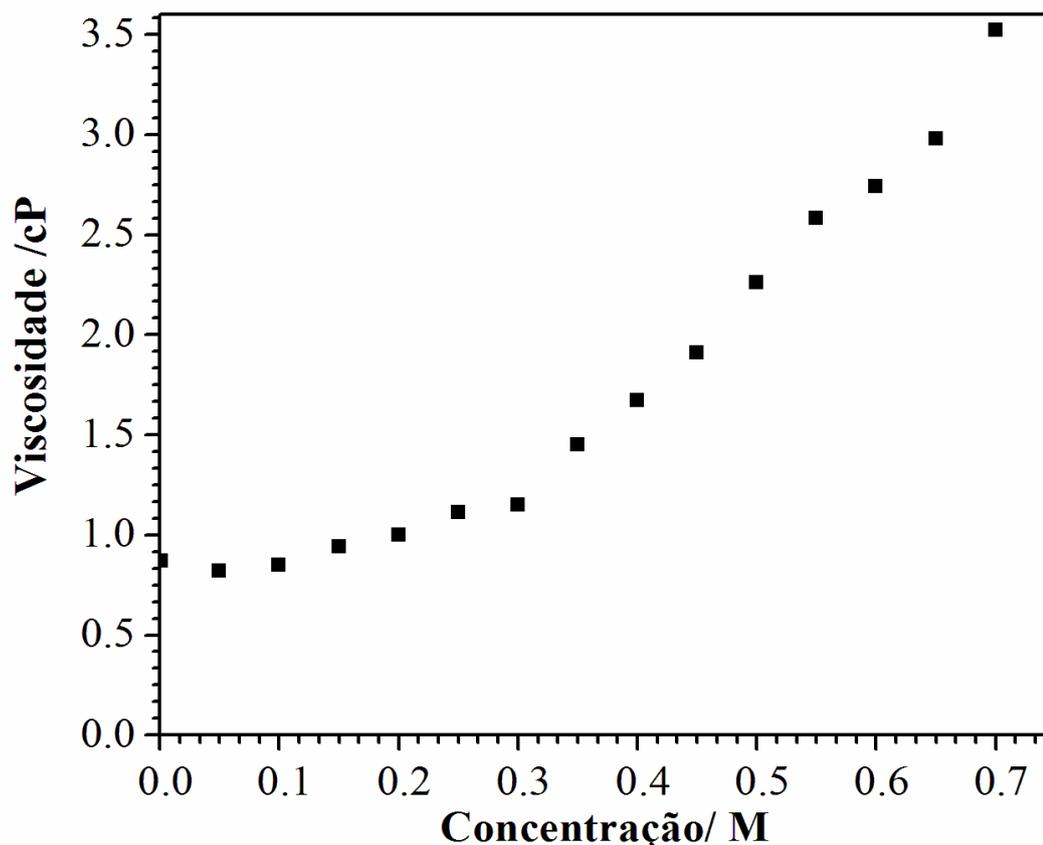
**Figura 41** - Dependência da densidade com a concentração molar de soluções aquosas de LI TEA-PS.BF<sub>4</sub>.

Como mostra a Figura 41, ocorre uma dependência linear entre a densidade e a concentração molar do LI. Esta mesma determinação e comportamento também foi observada por Ries *et. al.*<sup>69</sup>, para o comportamento de misturas binárias de LI BMI.BF<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O, por Królikowska *et. al.*<sup>70</sup>, quando investigado as densidades das misturas aquosas dos LIs etilsulfato de 1-etil-1-metil-piperidina (EMPIP.EtSO<sub>4</sub>), etilsulfato de 1-etil-1-metilmorfólio (EMMOR.EtSO<sub>4</sub>) e etilsulfato de 1-etil-1-metilpirrolidínio (EMPYR.EtSO<sub>4</sub>) e por Li *et. al.*<sup>71</sup>, no estudo das propriedades físico-químicas de sistemas binários envolvendo LI a base de imidazóis e água.

Para todos os casos relatados anteriormente, as densidades dos LIs são mais elevadas quando estes se encontram no seu estado puro. Com o aumento no conteúdo de água, a densidade diminui, devido à diminuição da massa de soluto na solução, que possui massa molar ( $311 \text{ gmol}^{-1}$ ) muito superior à da água, e ao maior grau de dissociação do LI.

### 5.3.2 Determinação da viscosidade

O resultado da determinação da viscosidade das soluções aquosas do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> é mostrado na Figura 42, para as soluções com concentração molar de LI de 0,001 a 0,70 M. As medidas de viscosidade foram realizadas em um viscosímetro de Ostwald, sob temperatura controlada de 25 °C. Para o cálculo da viscosidade, foi utilizada a equação  $\eta = \rho \cdot k \cdot t$ , onde  $\eta$  é a viscosidade,  $\rho$  é a densidade da solução,  $k$  é a constante de viscosidade e  $t$  é o tempo de escoamento, sendo que  $t$  corresponde à média de cinco tempos de escoamento medidos no viscosímetro de Ostwald.



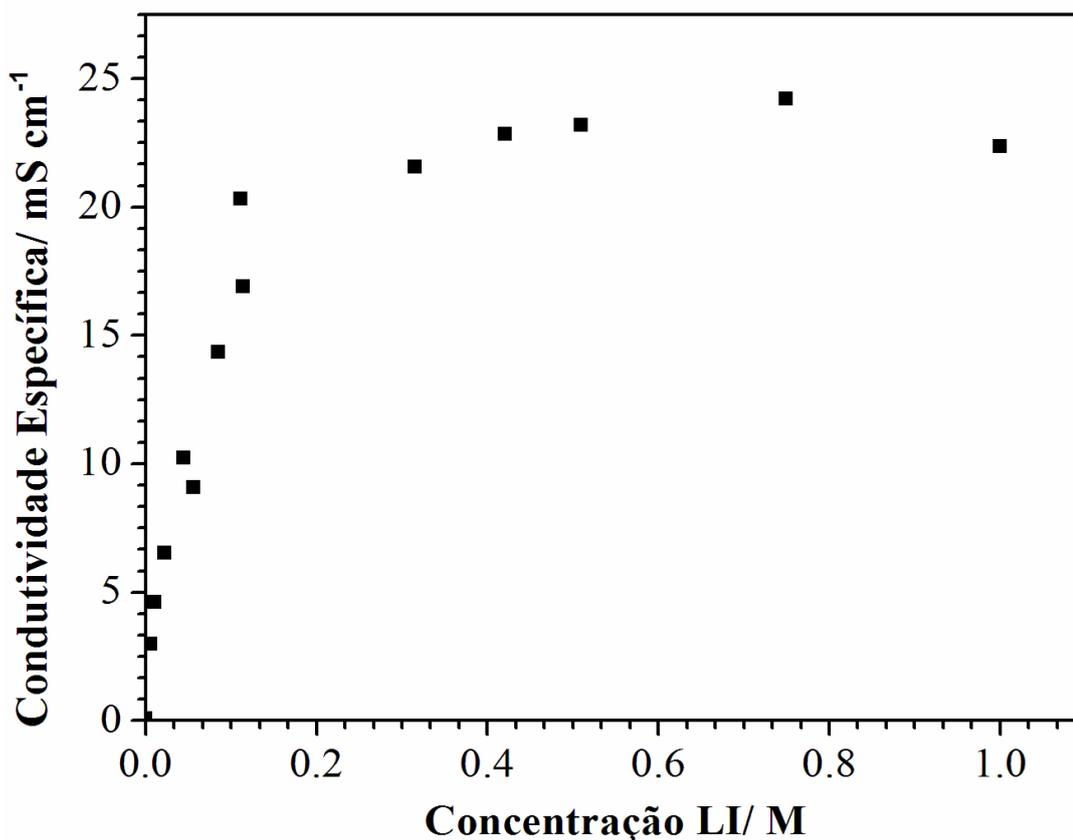
**Figura 42** - Dependência da viscosidade com a concentração molar de soluções aquosas de LI TEA-PS.BF<sub>4</sub>.

A viscosidade é uma propriedade importante pois está relacionada com a difusão das espécies dissolvidas ou dispersas dos líquidos iônicos, influenciando em sua aplicação como componente eletrolítico em dispositivos eletroquímicos. Normalmente, a viscosidade dos LIs é influenciada pela interação cátion-ânion, ligação de hidrogênio, bem como pela habilidade de coordenação e simetria dos íons<sup>72</sup>.

A viscosidade depende das concentrações molares das soluções de LI, como mostra a Figura 42. A análise do gráfico mostra duas regiões distintas, uma em baixas concentrações de LI, até 0,3 M e outra em altas concentrações de LI. Em baixas concentrações, o aumento do conteúdo de LI nas soluções não altera fortemente o aumento da viscosidade mas, por outro lado, em altas concentrações, a viscosidade aumenta exponencialmente com o aumento do conteúdo de LI. Este mesmo resultado foi também observado por Ries *et. al.*<sup>69</sup>, para o LI tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio (BMI.BF<sub>4</sub>). Provavelmente, em baixas concentrações, a água dissolve o LI, separando as cadeias unidas por forças de van der Waals e ligação de hidrogênio, além de provocar sua dissociação iônica. Já em altas concentrações, a quantidade de água não é suficiente para essa separação, prevalecendo a viscosidade do LI.

### 5.3.3 Determinação da condutividade

O resultado da determinação das condutividades específica das soluções aquosas do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> é apresentado na Figura 43, para as soluções com concentração molar de LI de 0,0056 a 1,0 M. Estas concentrações diferem das anteriores pois, utilizando as condutividades anteriores, não foi possível determinar através da Lei de Kohlrausch a condutividade molar limite ( $\Lambda^0$ ), sendo necessárias soluções mais diluídas do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub>.



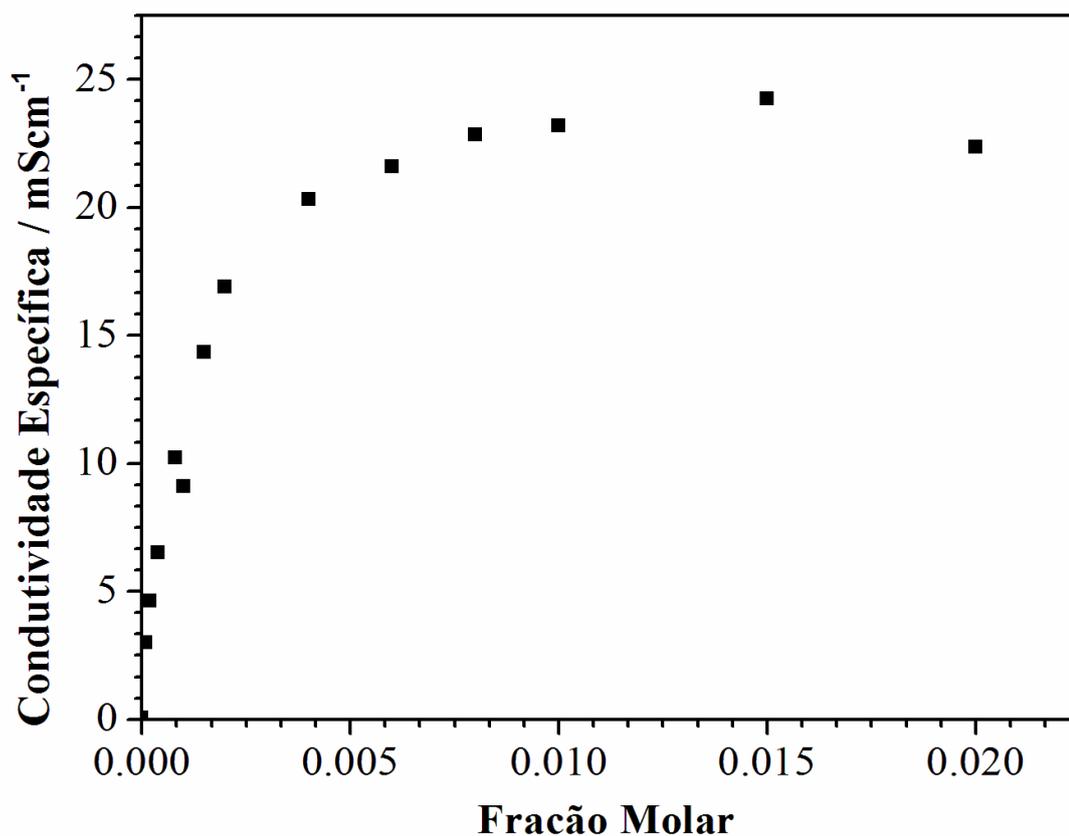
**Figura 43** - Dependência da condutividade específica com a concentração molar de soluções aquosas do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub>.

A Figura 43 mostra a dependência da condutividade específica com a concentração molar para misturas binárias de LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> e água, onde é possível observar uma maior condutividade específica (24,2 mS cm<sup>-1</sup>) numa concentração de 0,75 M. Ocorre um aumento da condutividade com a concentração do LI em soluções diluídas, ou seja, com a adição de LI as condutividades aumentam em grande escala, até atingir um patamar ou uma condutividade máxima, e então há tendência da diminuição da condutividade em soluções mais concentradas. Este comportamento foi observado por Ries *et. al.*<sup>69</sup>, onde possível observar o aumento e posterior diminuição da condutividade específica com o aumento da concentração molar de LI BMI.BF<sub>4</sub>. Este grande aumento da condutividade específica com o aumento da concentração molar de LI pode ser atribuído ao aumento do grau de dissociação do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub>. Em concentrações diluídas, a água funciona como um solvente, interagindo com os cátions e ânions do LI. Essa interação leva ao enfraquecimento e até mesmo quebra das fortes

forças de Coulomb envolvidos para manter os íons associados. Portanto, nesta região, os cátions e os ânions estão solvatados.

Como já se sabe, os LIs possuem pares iônicos que não contribuem para a condução iônica<sup>69,73</sup>, além dos íons dissociados, responsáveis pela condução iônica. Além disso, a condutividade iônica é proporcional ao número de cargas transportadas pelo íon e sua mobilidade. O efeito de solvatação do LI na água tem como consequência a redução do tamanho da estrutura dos íons TEA-PS<sup>+</sup> e BF<sub>4</sub><sup>-</sup> e maior mobilidade dos mesmos. Então, a energia de coesão do sistema é reduzida e consequentemente a viscosidade também diminui, levando a um aumento da condutividade iônica.

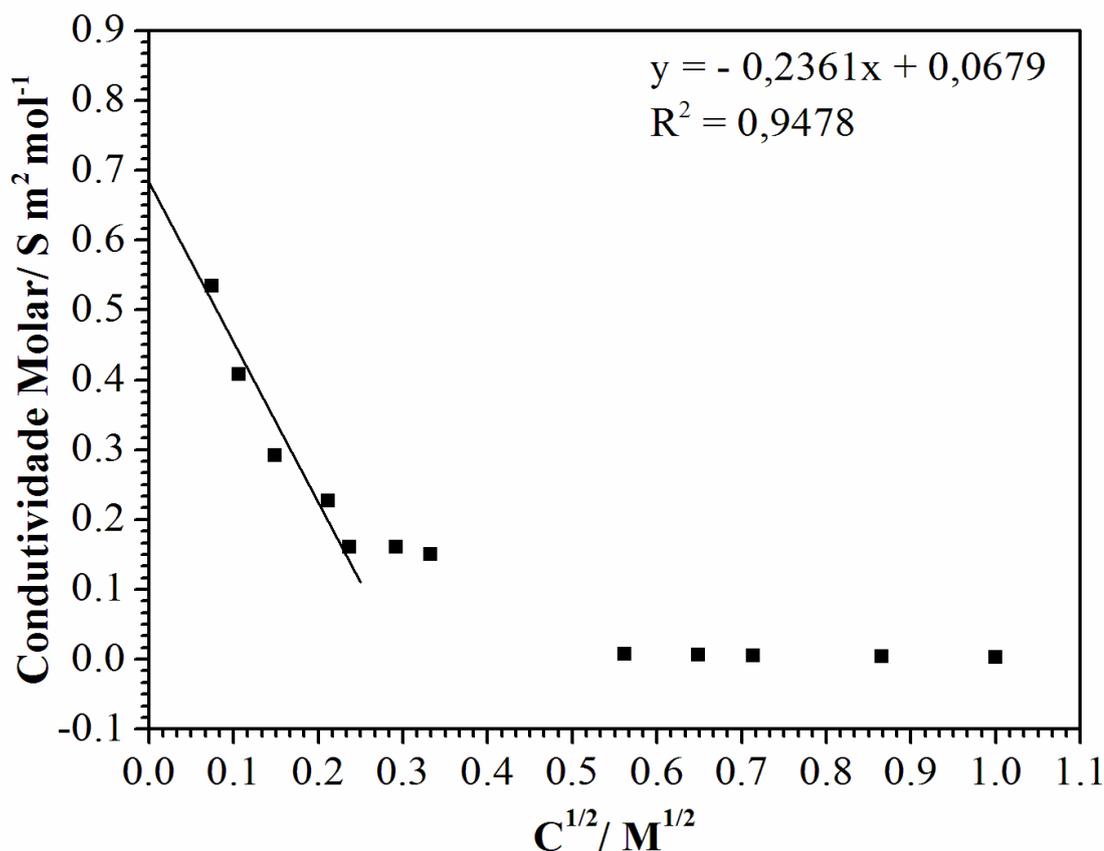
Por outro lado, em elevadas concentrações de LI, ocorre a diminuição da condutividade iônica devido ao aumento da viscosidade das soluções, confirmando a equação de Walden, de acordo com a qual a viscosidade e a condutividade molar são inversamente proporcionais. Também foi possível observar o comportamento da condutividade específica em relação à fração molar de LI, como mostra a Figura 44 -. Este estudo foi realizado em soluções com fração molar de LI de 0,0001 a 0,02.



**Figura 44** - Dependência da condutividade específica com a fração molar de soluções aquosas do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub>.

A Figura 44 mostra que há um aumento da condutividade específica do LI com a fração molar até um valor máximo de fração molar de 0,015. Também, novamente é possível observar uma tendência de diminuição da condutividade em frações molares acima de 0,015, possivelmente pela menor concentração de espécies iônicas móveis na solução. Em altas concentrações de LI, o baixo teor de solvente leva a um menor grau de dissociação do sal e, conseqüentemente, a uma menor condutividade devido à redução da concentração de portadores de carga e ao aumento da viscosidade.

Através das determinações das condutividades molares das soluções aquosas de LI TEA-PS.BF<sub>4</sub>, foi possível determinar a condutividade molar limite ( $\Lambda^0$ ) do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub>, conforme mostra a Figura 45.



**Figura 45** - Condutividade molar *versus* raiz quadrada das concentrações molares para as soluções aquosas do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> (comportamento linear: lei de Kohlrausch)

Os resultados mostram claramente que a condutividade das soluções aquosas de LI tem dois comportamentos distintos. Na região de baixas concentrações, a condutividade aumenta com a concentração do LI. A Figura 45 apresenta um comportamento linear entre a condutividade molar e a raiz quadrada da concentração molar do LI, no domínio das soluções diluídas, seguindo a lei de Kohlrausch (Equação 59). Esse comportamento significa que a condutividade aumenta devido ao aumento do número de transportadores de carga, ou seja, o LI se comporta como um eletrólito forte, sofrendo completa dissociação. Para o domínio de altas concentrações, há uma variação brusca da tendência do comportamento (Figuras 43, 44 e 45), causada provavelmente pela formação de pares iônicos não dissociados, devido a menor quantidade de solvente, diminuindo o número de transportadores de carga, e ao aumento da viscosidade da solução.

Os valores das condutividades molares foram extrapolados para diluição infinita, para a determinação da condutividade molar limite ( $\Lambda^0$ ) do LI que foi de 0,0679  $\text{Sm}^2\text{mol}^{-1}$ , de acordo com a lei de Kohlraush:

$$\Lambda = \Lambda_0 - b\sqrt{c} \quad (59)$$

O valor encontrado da condutividade molar limite do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> é superior aos encontrados na literatura para outros líquidos iônicos. Os LIs estudados por Soriano *et. al.*<sup>74</sup> apresentaram valores de  $\Lambda^0$  iguais a 0,01431  $\text{Sm}^2\text{mol}^{-1}$  para o LI tetrafluoroborato de 1-butil-2,3-dimetilimidazol (BDMIM.BF<sub>4</sub>), 0,01012  $\text{Sm}^2\text{mol}^{-1}$  para o LI hexafluorofosfato 1-butil-2,3-dimetilimidazol (BDMIN.PF<sub>6</sub>), 0,01096  $\text{Sm}^2\text{mol}^{-1}$  para o LI brometo de 1-butil-3-metilimidazol (BMIM.Br) e 0,01059  $\text{Sm}^2\text{mol}^{-1}$  para o LI cloreto de 1-butil-3-metilimidazol (BMIM.Cl). Outros autores, como Wong *et. al.*<sup>75</sup>, também determinaram as condutividades molares limite de alguns líquidos iônicos, como o LI tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazol (BMI.BF<sub>4</sub>), que possui valor de  $\Lambda^0$  igual a 0,0112  $\text{Sm}^2\text{mol}^{-1}$ , e o LI trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazol (BMIM.CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), que possui  $\Lambda^0$  igual a 0,0089  $\text{Sm}^2\text{mol}^{-1}$ . Entre tantos estudos de determinação da condutividade molar limite dos LIs, destaca-se a pesquisa de Tyunina *et. al.*<sup>62</sup>, onde a condutividade molar limite do LI tetrafluoroborato de tetraetilamônio (Et<sub>4</sub>N.BF<sub>4</sub>) diluído em carbonato de propileno (PC) apresentou um valor de 0,003337  $\text{Sm}^2\text{mol}^{-1}$ . Este LI pertence à classe dos LI amônio quartenários, da qual o LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> também pertence.

Em virtude da grande quantidade de LIs existentes atualmente, é necessário estudar mais profundamente o efeito que cada ânion e cátion tem sobre as propriedades dos LIs. Uma das tantas possibilidades de estudo é a determinação do coeficiente de difusão do LI, além da determinação do coeficiente de difusão e do raio hidrodinâmico do ânion e do cátion. Para isso, primeiramente é necessário determinar a condutividade molar limite para o cátion e para o ânion, seguindo a relação entre condutividade molar em diluição infinita para um eletrólito e a condutância para diluição infinita do cátion e do ânion:

$$\Lambda^0 = v_+ \Lambda_+^0 + v_- \Lambda_-^0 \quad (60)$$

onde

$\Lambda^\circ$  = condutividade molar limite do LI;

$v_+$  e  $v_-$  = cargas do cátion e do ânion, respectivamente;

$\Lambda_+^\circ$  e  $\Lambda_-^\circ$  = condutividade molar limite do cátion e do ânion, respectivamente.

A determinação da condutividade molar limite do cátion TEA-PS<sup>+</sup> pode ser obtida a partir da condutividade molar limite do ânion BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, que possui um valor encontrado em literatura de 0,0075 Sm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup> <sup>74</sup>. O valor encontrado, através da Eq. 60, foi de  $\Lambda_{\text{TEA-PS}^+}^\circ = 0,0604 \text{ Sm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

O coeficiente de difusão para os íons em diluição infinita pode ser determinado a partir da Equação de Nernst-Haskell:

$$D^\circ = \frac{RT|z_+| + |z_-|}{F^2|z_+z_-|} \frac{\Lambda_+^\circ \Lambda_-^\circ}{\Lambda_+^\circ + \Lambda_-^\circ} \quad (61)$$

onde,

$D^\circ$  = coeficiente de difusão do LI;

R = constante universal dos gases = 8,31 kJmol<sup>-1</sup> ;

T = temperatura absoluta = 298 K;

F = constante de faraday = 96500 C;

$\Lambda_+^\circ$  e  $\Lambda_-^\circ$  = condutividade molar limite para cátion e ânion, respectivamente;

$z_+$  e  $z_-$  = cargas dos íons.

O coeficiente de difusão do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> assim obtido foi de  $1,77 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

A determinação dos coeficientes de difusão dos íons é determinada segundo a Equação de Nernst-Einstein:

$$D_{\text{íon}}^{\circ} = \frac{RT \Lambda_{\text{íon}}^{\circ}}{|z_{\text{íon}}| F^2} \quad (62)$$

onde,

$D_{\text{íon}}^{\circ}$  = coeficiente de difusão do íon (cátion ou ânion);

R = constante universal dos gases = 8,31 J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>;

T = temperatura absoluta = 298 K;

F = constante de faraday = 96500 C;

$\Lambda_{\text{íon}}^{\circ}$  = condutividade molar limite do íon (cátion ou ânion);

$z_{\text{íon}}$  = cargas do íon (cátion ou ânion) .

Os valores encontrados para o coeficiente de difusão do cátion TEA-PS<sup>+</sup> é de 1,61x10<sup>-8</sup> m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>, e do ânion BF<sub>4</sub><sup>-</sup> é de 1,99 x 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>.

Através da Equação de Stokes-Einstein, que relaciona os valores de coeficiente de difusão e viscosidade da solução aquosa, é possível determinar o raio hidrodinâmico de cada íon:

$$D_{\text{íon}}^{\circ} = \frac{kT \Lambda_{\text{íon}}^{\circ}}{6\Pi\mu_B r_s} \quad (63)$$

onde,

$D_{\text{íon}}^{\circ}$  = coeficiente de difusão do íon (cátion ou ânion);

T = temperatura absoluta = 298 K;

$k = \text{constante de Boltzmann} = 1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ ;

$\mu_B = \text{viscosidade da água} = 0,89 \times 10^{-3} \text{ P}$ ;

$r_s = \text{raio hidrodinâmico}$ .

Os valores dos raios hidrodinâmicos determinados são:  $1,53 \times 10^{-11} \text{ m}$  para o cátion TEA-PS<sup>+</sup> e  $1,23 \times 10^{-10} \text{ m}$  para o ânion BF<sub>4</sub><sup>-</sup>. O raio hidrodinâmico ou raio de Stokes inclui a camada de solvatação do íon, portanto o maior raio do ânion pode indicar um maior grau de hidratação que o cátion, provavelmente devido aos seus segmentos apolares. O ânion, com maior grau de hidratação, se desloca em sentido contrário a sua atmosfera iônica e às moléculas de água de solvatação, criando um efeito retardatório ao movimento (Teoria de Debye-Huckel).

Para melhor entender a influência dos íons nas propriedades do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub>, é necessário comparar os valores obtidos dos coeficientes de difusão do LI e dos íons, além dos raios hidrodinâmicos dos íons com os relatados na literatura, como mostrado na Tabela 5 para alguns íons.

**Tabela 4** – Coeficiente de difusão e raio hidrodinâmico de LIs e seus respectivos íons.

LI	$D_{LI}^{\circ} 10^{-9}$ $m^2 s^{-1}$	$D_{cátion}^{\circ} 10^{-9}$ $m^2 s^{-1}$	$r_{cátion}$ nm	$D_{ânion}^{\circ} 10^{-9}$ $m^2 s^{-1}$	$r_{ânion}$ nm
<b>BDMIN.BF<sub>4</sub><sup>a</sup></b>	1,93	1,84	0,15	2,03	0,13
<b>BDMIN.PF<sub>6</sub><sup>b</sup></b>	1,21	1,84	0,15	0,89	0,31
<b>BMI.Cl<sup>c</sup></b>	1,42	1,32	0,21	1,54	0,18
<b>BMI.BF<sub>4</sub><sup>d</sup></b>	1,29	1,32	0,21	2,03	0,13
<b>TEA- PS.BF<sub>4</sub><sup>e</sup></b>	1,77	16,1	0,015	1,99	0,12

a:tetrafluoroborato de 1-butil-2,3-dimetilimidazol<sup>74</sup>; b:hexafluorofosfato 1-butil-2,3-dimetilimidazol<sup>74</sup>; c:cloroeto de 1-butil-3-metilimidazol<sup>74</sup>; d: tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazol<sup>74,75</sup>; e: tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico.

Como pode ser observado, há uma grande influência da estrutura dos íons nos valores de seus raios hidrodinâmicos e, conseqüentemente, do coeficiente de difusão. Tanto a difusividade como a condutividade molar são proporcionais à mobilidade iônica. No entanto, não há uma dependência simples da condutividade com o tamanho dos íons. Pode ser observado que os ânions BF<sub>4</sub><sup>-</sup> e Cl<sup>-</sup> nos líquidos iônicos BDMIM.BF<sub>4</sub>, BMI.Cl e BMI.BF<sub>4</sub> possuem coeficientes de difusão relativamente maiores em diluição infinita do que os cátions correspondentes com as quais estão associados, enquanto que, para o ânion PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, ocorre o oposto. Além disso, para o sistema BDMIN.PF<sub>6</sub>, há uma maior diferença entre os coeficientes de difusão do cátion e do ânion<sup>74</sup>.

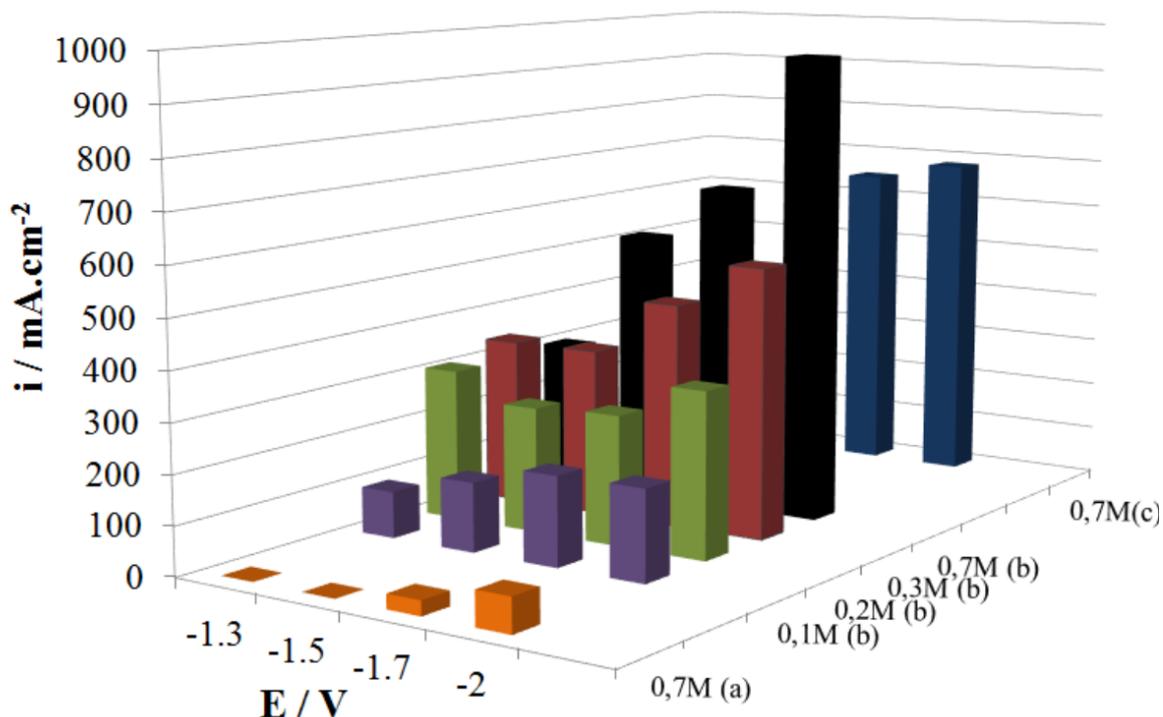
Geralmente, as moléculas de menor tamanho têm alta difusividade e, por conseqüência, elevados coeficientes de difusão. Porém, em alguns casos, ocorre um comportamento inesperado, como o estudado por Wong *et. al.*<sup>75</sup> para os líquidos iônicos

BMI.MeSO<sub>4</sub> e BMI.PF<sub>6</sub>. Neste caso, embora o LI BMI.PF<sub>6</sub> possua um peso molecular maior do que o LI BMI.MeSO<sub>4</sub>, seu coeficiente de difusão apresenta um maior valor. Este comportamento foi explicado pelos autores como devido ao efeito das estruturas moleculares dos ânions e possíveis interações com as moléculas da água.

*Conclusão Parcial: na avaliação das propriedades físico-químicas do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> foi determinado que a densidade aumenta linearmente com a concentração molar do LI. Entretanto, a viscosidade tem uma pequena variação até 0,30 M, e depois aumenta bruscamente, enquanto que com a condutividade molar ocorre ao contrário: o valor aumenta até 0,30 M, e depois permanece constante e até diminui. Em soluções aquosas diluídas, o LI apresenta o comportamento previsto pela lei de Kohlraush para a condutividade, isto é, se comporta como um eletrólito forte 100% dissociado, com todos os íons atuando como transportadores de carga. Em soluções concentradas, pode haver associação de pares iônicos, que não colaboram para a condutividade iônica, associada à menor mobilidade iônica devido ao aumento da viscosidade. O cátion TEA-PS<sup>+</sup> apresenta menor raio hidrodinâmico e maior coeficiente de difusão que o ânion BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, provavelmente devido a um arranjo estrutural em solução aquosa, como menor grau de hidratação, que faz com que tenha maior mobilidade em resposta a um campo elétrico aplicado.*

#### **5.4 Produção de H<sub>2</sub> utilizando o LI TEA-PS.BF<sub>4</sub>**

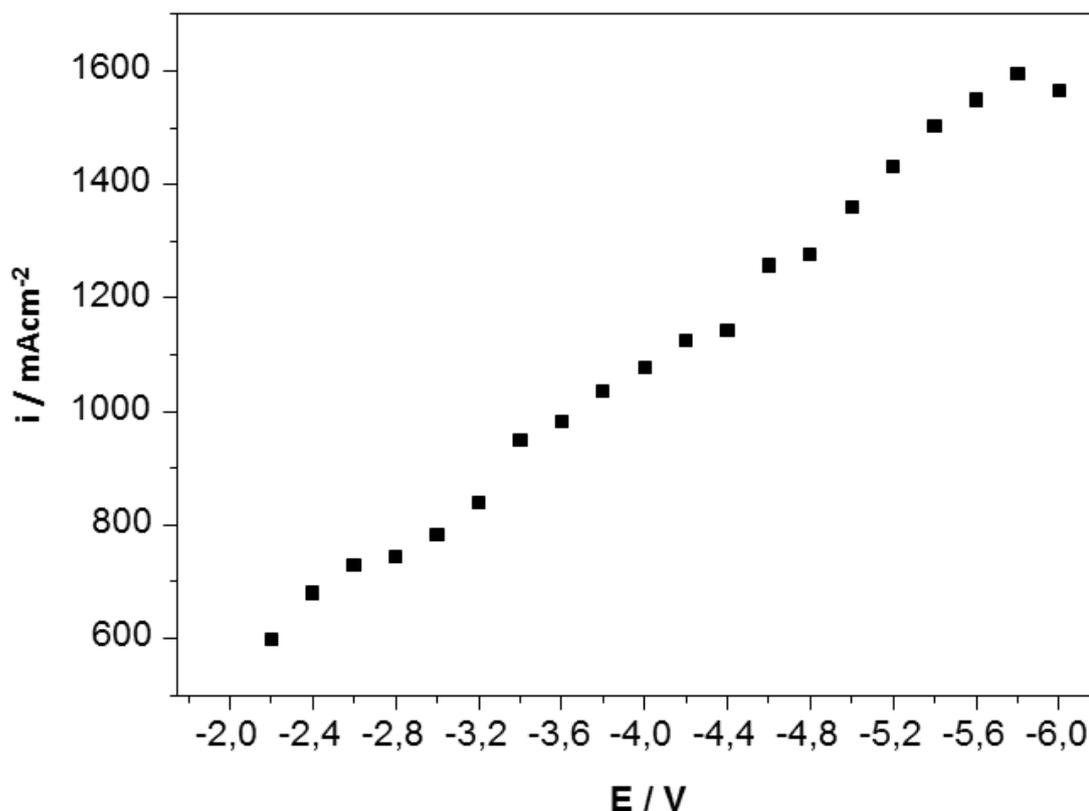
O uso do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> como eletrólito na eletrólise da água apresentou um maior rendimento da reação em relação a outros eletrólitos, como apresentado na Figura 46, que mostra os valores de densidade de corrente em função do potencial aplicado.



**Figura 46** – Efeito do potencial na densidade de corrente na eletrólise da água usando três eletrólitos diferentes: (a) BMI.BF<sub>4</sub>, (b) TEA-PS.BF<sub>4</sub>, (c) KOH. Condições: 25 °C, área do eletrodo de trabalho: 0,23 cm<sup>2</sup>.

Estes resultados mostram que, na presença do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub>, as densidades de corrente de produção de H<sub>2</sub> aumentam significativamente, quando comparadas aos demais eletrólitos, KOH e BMI.BF<sub>4</sub>. A -2,0 V, nos sistemas utilizando BMI.BF<sub>4</sub> (0,7 M) e KOH (0,7 M), a densidade de corrente atinge 70 e 682 mAcm<sup>-2</sup>, respectivamente, enquanto que com o TEA-PS.BF<sub>4</sub> (0,7 M) a densidade de corrente alcança o valor de 907 mAcm<sup>-2</sup>. As altas eficiências, entre 93-99%, são observadas para todas as concentrações testadas do TEA-PS.BF<sub>4</sub>.

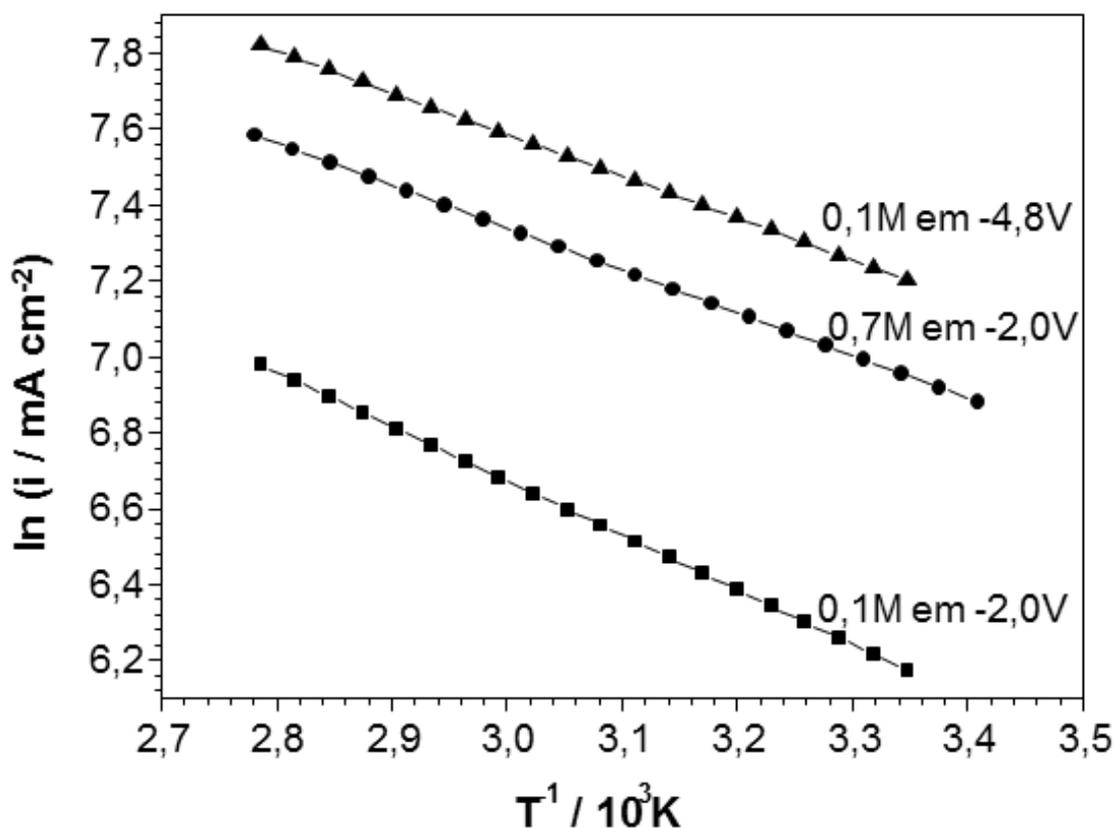
A corrente limite do sistema contendo LI TEA-BF<sub>4</sub> 0,1 M foi determinada através da cronoamperometria (potencial *versus* densidade de corrente), utilizando Pt como eletrodo de trabalho, contra-eletrodo e eletrodo quase-referência (EQRPt), à temperatura ambiente, onde o potencial é variado de -2,0 V até -6,0 V, como mostra a Figura 47. A densidade de corrente (em mAcm<sup>-2</sup>) aumentou com o sobrepotencial catódico, atingindo o valor máximo de 1600 mAcm<sup>-2</sup> em -5,8 V. A partir desse valor, potenciais catódicos mais negativos não resultaram em maiores densidades de corrente.



**Figura 47** – Efeito do potencial na densidade de corrente na eletrólise da água. Condições de reação: 25 °C, área eletrodo de trabalho: 0,23 cm<sup>2</sup>, concentração do líquido iônica: 0,1 M.

Este provável limite é resultado da formação de grandes quantidades de hidrogênio que diminui a área ativa do eletrodo de trabalho, antes de ser liberado, e não necessariamente por limitação ao transporte de massa por difusão. Esta hipótese é suportada pela observação de que o valor de  $\epsilon$  (eficiência do sistema) não diminui para valores mais negativos de potencial.

O efeito da temperatura na reação de produção de H<sub>2</sub> foi estudado (Figura 48), numa faixa de 25 °C a 80 °C, usando o LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> como eletrólito, nos potenciais de -2,0 V e -4,8 V e nas concentrações de 0,1 M e 0,7 M do LI.



**Figura 48** – Efeito da temperatura na densidade de corrente para o sistema usando TEA-PS.BF<sub>4</sub> em - 2,0 V e - 4,8 V. Densidade de corrente (i) expressa em mAcm<sup>-2</sup>. Condições de reação: 25 °C, eletrodo de trabalho, contra-eletrodo e quase referência (EQRPt) de Pt, área eletrodo de trabalho: 0,23 cm<sup>2</sup>.

A função linear entre  $\ln i$  e  $T^{-1}$  indica comportamento de Arrhenius, e a energia de ativação para a reação de produção de H<sub>2</sub> pode ser determinada pela inclinação das retas obtidas. Quanto maior a temperatura do eletrólito, maior a densidade de corrente e maior o volume de H<sub>2</sub> produzido para um mesmo tempo de reação. Os valores de energia de ativação determinados foram 9,3 kJmol<sup>-1</sup> para uma solução aquosa 0,7 M de TEA-PS.BF<sub>4</sub> e 12,0 kJmol<sup>-1</sup> para uma solução aquosa 0,1 M de TEA-PS.BF<sub>4</sub>, sob polarização de -2,0 V. Quando a polarização é - 4,8 V, a E<sub>a</sub> diminui para 10,1 kJ mol<sup>-1</sup> em solução 0,1 M do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub>. Os resultados indicam que a energia de ativação para o processo é influenciada tanto pelo sobrepotencial aplicado quanto pela concentração do LI, ou seja, quanto mais negativo for o potencial, ou quanto maior a concentração do LI, menor a energia de ativação e maior a densidade de corrente de produção de H<sub>2</sub>.

A literatura apresenta diferentes valores de energia de ativação para a reação do H<sub>2</sub>, dependendo das condições experimentais. Por exemplo, em meio ao LI BMI.BF<sub>4</sub> (10%), a energia de ativação determinada é de 23,4 kJmol<sup>-1</sup> <sup>2</sup> utilizando platina como eletrodo de trabalho. Já em sistemas que utilizaram KOH, a literatura mostra valores de energia de ativação de 10,0 kJ mol<sup>-1</sup> <sup>76</sup> para 30% de KOH utilizando eletrocatalisadores de Pt<sub>2</sub>Mo e 46,0 kJmol<sup>-1</sup> <sup>29</sup> em soluções 8 M de KOH utilizando Pt como cátodo da reação.

Para melhor entender a influência do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> na produção de H<sub>2</sub>, foram realizados experimentos utilizando as mesmas condições e os mesmos eletrodos, mas com diferentes eletrólitos, como KOH 0,1 M e LI BMI.BF<sub>4</sub> 0,1 M. Os valores de energia de ativação obtidos foram de 16,0 kJmol<sup>-1</sup> em KOH e 23,4 kJmol<sup>-1</sup> em BMI.BF<sub>4</sub>.

O melhor desempenho do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> em relação aos outros eletrólitos testados pode estar relacionado com a condutividade da solução, que facilita o transporte dos íons H<sup>+</sup> até a superfície do eletrodo, onde ocorre o processo de transferência de carga.

A determinação da condutividade dos diferentes eletrólitos foi feita, sendo obtidos: 132,5 mScm<sup>-1</sup> para TEA-PS.BF<sub>4</sub>, 25,8 mScm<sup>-1</sup> para BMI.BF<sub>4</sub>, 96,5 mScm<sup>-1</sup> para KOH e 52,3 mScm<sup>-1</sup> para KCl, todos na concentração de 0,1 M. A alta condutividade do eletrólito à base de TEA-PS.BF<sub>4</sub> mostra que esse LI se dissocia em soluções aquosas, produzindo cátions TEA-PS<sup>+</sup> e ânions BF<sub>4</sub><sup>-</sup>. O cátion TEA-PS<sup>+</sup>, um ácido de Brønsted, ioniza em água, produzindo íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, acidificando o meio (pH 0,8), aumentando a condutividade e, assim, facilitando o transporte de massa e a produção de H<sub>2</sub>. Para verificar se a maior densidade de corrente obtida na eletrólise da água em meio de TEA-PS.BF<sub>4</sub> é em função do pH e, portanto, da maior concentração de íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, foi feito um experimento de eletrólise nas mesmas condições (potencial, temperatura e cátodo), utilizando como eletrólito uma solução aquosa de HCl de pH 0,8 e com aplicação de -2,0 V. A densidade de corrente obtida foi de 80 mAcm<sup>-2</sup>, menor do que a obtida para o eletrólito com TEA-PS.BF<sub>4</sub> (907 mAcm<sup>-2</sup>). Portanto, a concentração de íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> não é única razão para a maior corrente de produção de H<sub>2</sub> em meio desse líquido iônico.

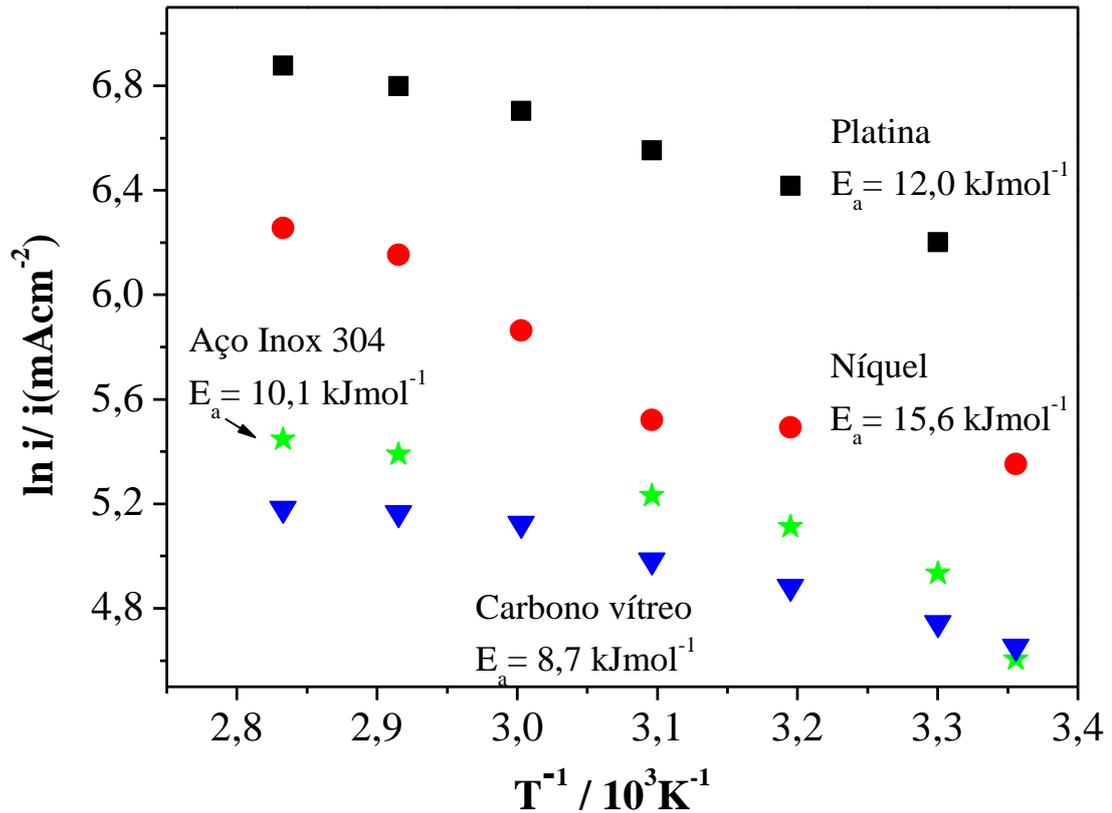
Para um melhor entendimento dos mecanismos que ocorrem durante a eletrólise da água quando é utilizado o LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> como eletrólito e a fim de aperfeiçoar o sistema de

eletrólise da água, foram realizados testes catalíticos com diferentes materiais usados como eletrodos de trabalho, ou seja, como cátodos. A natureza destes eletrodos influencia a produção de hidrogênio através da eletrólise da água.

A Figura 49 apresenta o gráfico de Arrhenius  $\ln i$  em função do inverso da temperatura absoluta para a eletrólise da água em  $-2,0$  V em meio de solução aquosa do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> 0,1 M, utilizando diferentes materiais eletródicos (carbono vítreo, aço inox 304, níquel e platina), na faixa de temperatura entre 25 °C e 80 °C.

A Tabela 5, apresenta os valores de Energia de Ativação obtidos pela inclinação das retas. No potencial de  $-4,8$  V, os valores de  $E_a$  para os eletrodos de Pt, Ni, aço inox 304 e carbono vítreo são de  $10,1 \text{ kJmol}^{-1}$ ,  $10,8 \text{ kJmol}^{-1}$ ,  $10,5 \text{ kJmol}^{-1}$  e  $9,2 \text{ kJmol}^{-1}$ , respectivamente. Os menores valores de energia de ativação mostram o efeito catalítico do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> na reação de eletrólise da água, com efeito sinérgico quando o eletrodo é de carbono vítreo. Os valores de  $E_a$  mostrados na Figura 49. são notadamente baixos quando comparados com os valores de  $E_a$  relatados na literatura utilizando KOH como eletrólito, cujos valores são 46, 59, 39 e  $60 \text{ kJmol}^{-1}$  para Pt, Pt-Ce, Pt-Sm, e Pt-Ho, respectivamente<sup>33,77</sup>.

A análise de Tafel também foi feita para a eletrólise da água em meio de solução aquosa do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> 0,1M utilizando diferentes materiais eletródicos, para obtenção de parâmetros cinéticos. A Figura 49 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas.



**Figura 49** – Efeito da temperatura na densidade de corrente em diferentes eletrodos para o sistema usando TEA-PS.BF<sub>4</sub> em -2,0 V. Densidade de corrente (*i*) expresso em mA cm<sup>-2</sup>.

Os parâmetros cinéticos  $i_0$  (densidade de corrente de troca) e  $b_c$  (inclinação de Tafel) foram derivados da equação (24) de Tafel:

$$\ln i_C = \ln i_0 - \left( \frac{\alpha n F}{RT} \right) \eta_C$$

que pode ser reescrita na forma da equação linear:

$$\eta_C = a + b_c \log i_C$$

onde  $\eta_C$  (V) representa o potencial catódico aplicado,  $i_C$  (Acm<sup>-2</sup>) a densidade de corrente catódica resposta,  $b_c$  (Vdec<sup>-1</sup>) a inclinação de Tafel e  $a$  (V) é o coeficiente linear.

O coeficiente  $a$  está relacionado com a densidade de corrente de troca  $i_o$  através da equação  $(2,3 RT)/(anF) \times \log i_o$ , onde  $R$  é a constante dos gases ( $8,31 \text{ kJmol}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura absoluta,  $\alpha$  é o fator de simetria,  $n$  é o número de elétrons trocados e  $F$  é a constante de Faraday ( $964805 \text{ Cmol}^{-1}$ ). Como o sobrepotencial representa a diferença entre o potencial aplicado e o potencial de equilíbrio,  $E_{\text{equilíbrio}}$ , é importante determinar esse valor porque possibilita conhecer as diferentes energias impostas à reação de produção de  $\text{H}_2$ .

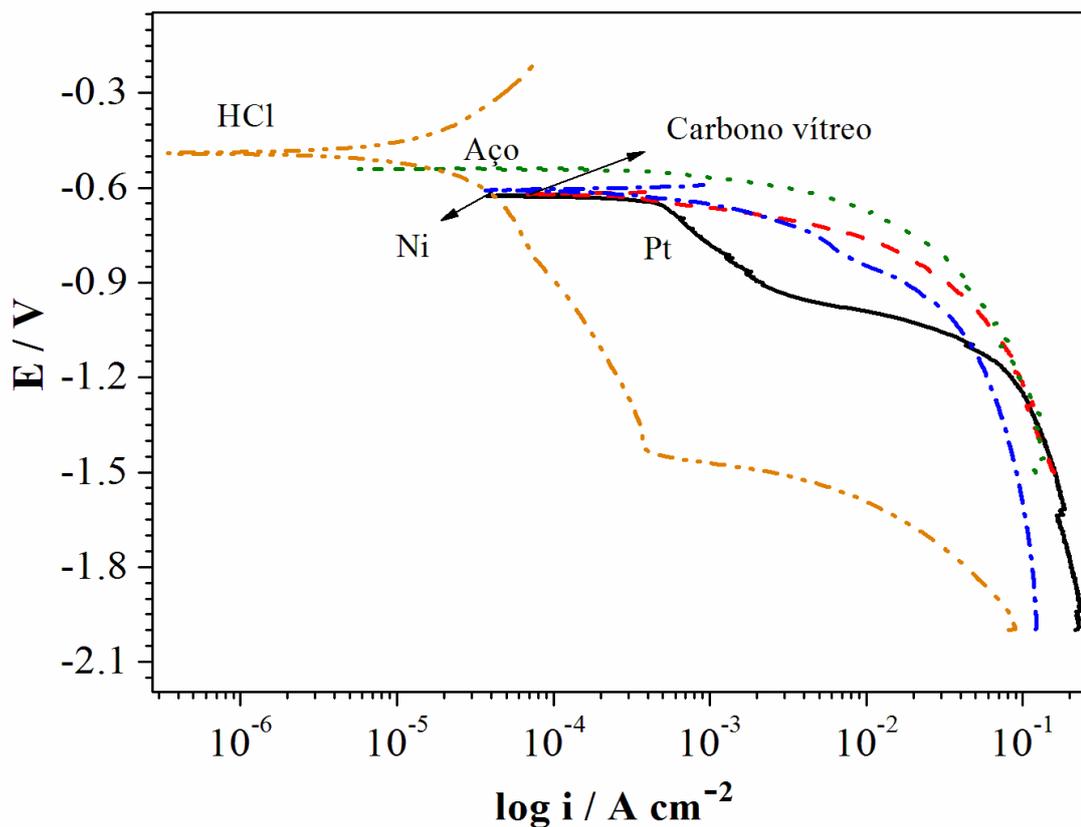
A Tabela 5, apresenta os valores de  $b_C$ ,  $i_o$  e  $E_{\text{equilíbrio}} (\eta)$  obtidos a partir da análise de Tafel. Os potenciais de equilíbrio obtidos para os diferentes cátodos mostram que o sobrepotencial aplicado foi o mesmo para a Pt, Ni e carbono vítreo. Entretanto, para o aço inox 304 e para o carbono vítreo em HCl, o sobrepotencial para a produção de  $\text{H}_2$  foi maior, no sentido catódico, que para os demais eletrodos em função do valor menos negativo obtido para o  $E_{\text{equil.}}$

**Tabela 5** - Parâmetros eletroquímicos para diferentes materiais catódicos usados na eletrólise da água em meio do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> 0,1 M e comparação com KOH e HCl.

<b>Cátodo</b>	<b>E<sub>a</sub></b> <b>kJmol<sup>-1</sup></b>	<b>b<sub>c</sub></b> <b>mVdec<sup>-1</sup></b>	<b>i<sub>o</sub></b> <b>mAcm<sup>-2</sup></b>	<b>η</b> <b>V</b>
<b>Platina</b>	12,0	114,7 Altos potenciais	0,37	0,6
		34,8 Baixos potenciais		
<b>Níquel</b>	15,6	70,9	0,37	0,6
<b>Aço</b>	10,1	118,4	0,06	0,5
<b>Carbono vítreo</b>	8,7	73,4	0,66	0,6
<b>KOH<sup>a</sup></b>	16,0	ND	ND	ND
<b>HCl<sup>b</sup></b>	n.d.	71,0 Altos potenciais	0,03	0,5
		82,7 Baixos potenciais		

a: cátodo de platina, b: solução aquosa de HCl com pH 0.8 (cátodo de carbono vítreo).

A Figura 50 mostra que, para a Pt, a curva de polarização apresenta duas ondas, uma em baixos sobrepotenciais catódicos (-0,6 V) e outra em altos sobrepotenciais catódicos (< -0,9 V), tal como previsto pela Figura 2. A curva obtida em meio de HCl e eletrodo de carbono vítreo também apresenta duas ondas, em -0,6 V e em -1,5 V. Para os demais materiais catódicos, a curva apresenta uma única onda, mostrando a influência do material catódico no mecanismo da reação de H<sub>2</sub>.

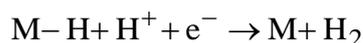


**Figura 50** – Curvas de polarização de Tafel usando Pt, Ni, Aço inox 304 e carbono vítreo como eletrodo, em solução de 0,1M TEA-PS.BF<sub>4</sub> à temperatura ambiente. Velocidade de varredura de 10 mVs<sup>-1</sup>. a: HCl com pH 0,8 utilizando como eletrodo de trabalho o carbono vítreo.

Para a reação de produção de H<sub>2</sub> meio do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> 0,1 M utilizando cátodo de Pt, os valores de  $b_c$  de 34,8 mVdec<sup>-1</sup> (próximo a 40 mVdec<sup>-1</sup>) em baixos sobrepotenciais catódicos, e 114,7 mVdec<sup>-1</sup> (próximo a 120 mVdec<sup>-1</sup>) em altos sobrepotenciais catódicos, indicam, provavelmente, uma cinética que segue o mecanismo onde, na primeira etapa ou etapa de Volmer, ocorre a redução do H<sup>+</sup> e sua adsorção na Pt:

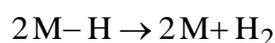


Seguido, como etapa determinante do processo ou etapa de Tafel, da redução e dessorção do H<sub>2</sub>, com uma cinética de segunda ordem, em baixos sobrepotenciais catódicos, e de primeira ordem, em altos sobrepotenciais catódicos:



Os resultados indicam que, sobre a Pt e em meio do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub>, a etapa lenta é a dessorção, principalmente em altos sobrepotenciais catódicos devido à forte ligação dos átomos de H na rede de Pt.

Quando o material catódico é o aço inox 304, *b* apresenta uma inclinação de 118,4 mVdec<sup>-1</sup> em toda a faixa de sobrepotencial catódico, indicando provavelmente um mecanismo cinético onde a primeira etapa ou etapa de Heyrovsky é a etapa lenta (reação acima), em um processo de primeira ordem, e a segunda etapa ou etapa de Volmer, é a etapa mais rápida:



Esses resultados indicam uma mudança na cinética da reação devido ao material do cátodo, ou seja, a adsorção redutiva do H<sup>+</sup> é mais difícil sobre o aço inox 304, provavelmente devido a sua condutividade eletrônica, mas a força da ligação do H no aço inox 304 é mais fraca do que na Pt. Esses resultados são suportados pela mais baixa corrente de troca quando o cátodo é de aço inox 304.

Quando são utilizados cátodos de Ni e de carbono vítreo em solução de LI TEA-PS.BF<sub>4</sub>, os valores de *b<sub>c</sub>* são um pouco maiores que 70 mVdec<sup>-1</sup>. Esse valor não usual é atribuído ao efeito da difusão na superfície do cátodo, dos sítios metálicos onde o H<sup>+</sup> é reduzido para os sítios onde é quimicamente dessorvido, indicando que a etapa de Volmer (eletrossorção e redução) está em quasi-equilíbrio com a etapa de dessorção química (etapa de Tafel). Para eletrodo de carbono vítreo e solução de HCl de mesmo pH que o LI TEA-PS.BF<sub>4</sub>, a inclinação de Tafel tanto para baixos (82,7 mVdec<sup>-1</sup>) quanto para altos sobrepotenciais catódicos (71 mVdec<sup>-1</sup>), também indicam um equilíbrio entre a etapa de Volmer e a de Tafel). Portanto, para esses materiais eletródicos, a força de ligação do H com a superfície do eletrocatalisador é menor do que na Pt, mas a transferência de carga é facilitada, em relação ao aço inox 304.

Os valores encontrados para Energia de Ativação foram menores que os encontrados na literatura, para outros eletrólitos que não o LI TEA-PS.BF<sub>4</sub>. Esses resultados indicam que o

material do cátodo e a composição do eletrólito interferem tanto na diminuição da Energia de Ativação para a transferência de carga quanto no mecanismo cinético da reação de produção do H<sub>2</sub>.

**Tabela 6** - Parâmetros eletroquímicos para diferentes materiais catódicos usados na eletrólise da água em meio do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> 0,1 M e comparação com KOH e HCl.

Cátodo	CPE mFcm <sup>-2</sup>	R <sub>s</sub> Ω cm <sup>2</sup>	R <sub>p</sub> Ω cm <sup>2</sup>	τ s	r
Platina	0,31	1,8	0,70	5,6x10 <sup>-4</sup>	15,5
Níquel	0,19	3,0	2,57	4,9x10 <sup>-4</sup>	9,5
Aço	0,49	3,3	1,99	9,6x10 <sup>-4</sup>	24,5
Carbono vítreo	0,57	3,4	0,46	2,6x10 <sup>-4</sup>	28,5
KOH <sup>a</sup>	ND	ND	ND	ND	ND
HCl <sup>b</sup>	0,08	10,0	77,00	6,2x10 <sup>-3</sup>	4

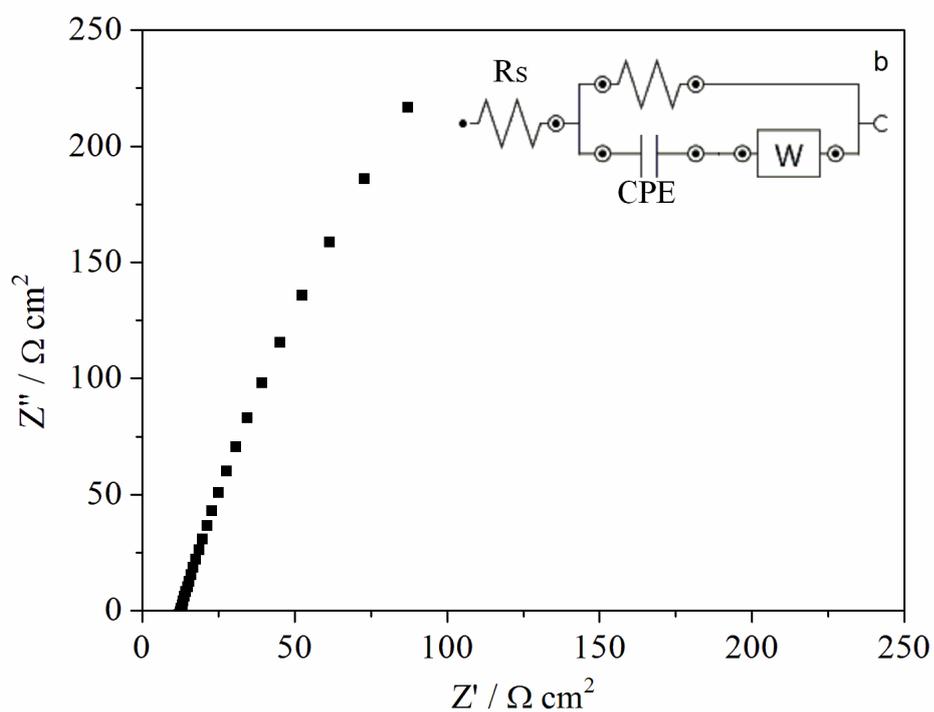
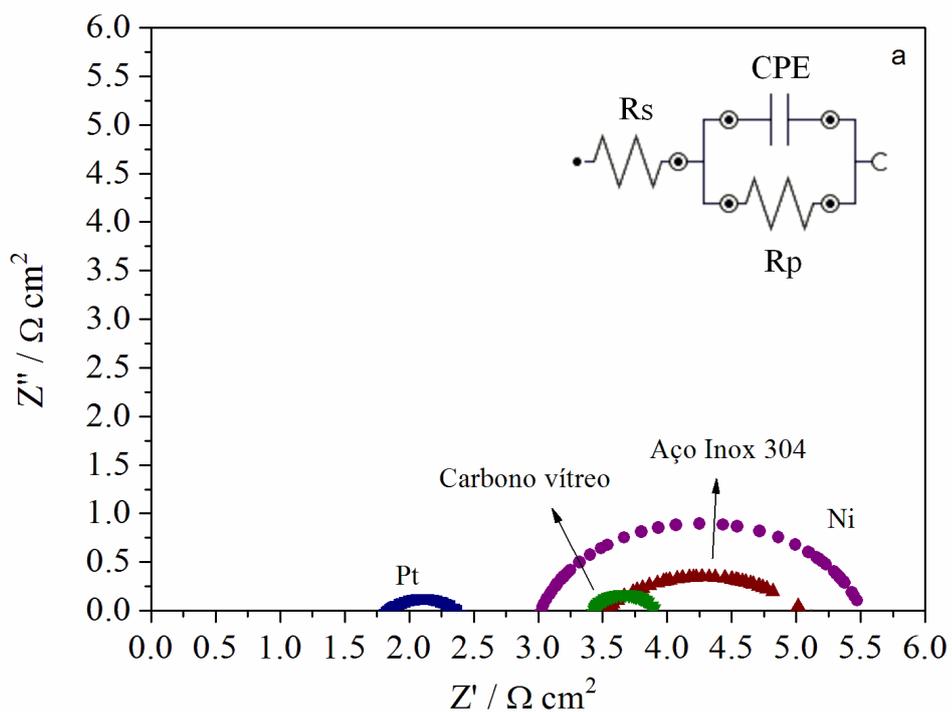
a: cátodo de platina, b: solução aquosa de HCl com pH 0.8 (cátodo de carbono vítreo).

A corrente de troca catódica é diretamente proporcional à constante cinética ( $k_c$ ) da etapa lenta do mecanismo da reação de H<sub>2</sub>, que, por sua vez, é inversamente proporcional à Energia de Ativação, de acordo com a equação de Arrhenius:  $k_C = A e^{-E_a/RT}$ .

Quando o cátodo de carbono vítreo é utilizado em solução aquosa do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub>, o menor valor de Energia de Ativação e o maior valor de corrente de troca catódica entre os materiais testados são obtidos. Esses resultados mostram não apenas um aumento da atividade catalítica devido ao LI, mas também um efeito sinérgico entre o carbono vítreo e o TEA-PS.BF<sub>4</sub>.

*Conclusão Parcial: a avaliação da Energia de Ativação da reação de H<sub>2</sub> por eletrólise da água em presença do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> apresentou valores mais baixos que os descritos na literatura, independentemente do material catódico. A determinação dos parâmetros de Tafel para diferentes cátodos em meio do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> mostrou a influência do material eletródico no mecanismo da reação, tanto no processo de transferência de carga, quanto no processo de dessorção do H<sub>2</sub>. A comparação, para o mesmo cátodo, de dois eletrólitos de mesmo pH (LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> e HCl) comprovaram o efeito do líquido iônico no aumento da atividade catalítica da reação.*

O método de espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizado para investigar a interface eletrodo/eletrólito e os processos que ocorrem na superfície dos diferentes materiais catódicos em solução 0,1M do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> (pH 0,8). Os experimentos também foram feitos meio de HCl de pH 0,8 e cátodo de carbono vítreo, para comparação. Todos os experimentos foram realizados sob polarização de -1,0 V (EQR). O valor do potencial aplicado foi selecionado em função da produção de H<sub>2</sub> gasoso na superfície do eletrodo. Potenciais mais negativos produzem correntes catódicas altas e elevada produção de gás. A convecção estocástica causada pelo borbulhamento provoca um espalhamento das medidas de impedância, principalmente na baixa frequência, devido à variação da área ativa, invalidando o experimento. Todas as medidas foram feitas na faixa de frequência de 100 kHz a 100 mHz, e na temperatura ambiente. A Figura 51a apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para os diferentes materiais eletródicos em meio de TEA-PS.BF<sub>4</sub>.



**Figura 51** - Diagramas de Nyquist: (a) em Pt, Ni, Aço inox 304 e Carbono vítreo em 0,1 M TEA-PS.BF<sub>4</sub> (pH 0,8) e (b) Carbono vítreo em HCl (pH 0,8).  $E_{cc} = -1,0$  V (EQR-Pt), temperatura ambiente.

Todos os gráficos apresentam um único arco capacitivo que pode ser representado pelo circuito elétrico equivalente de Randles  $R_s(R_pQ)$ , inserido na Figura 51a. A  $R_s$  corresponde à resistência em altas frequências, associada à resistência da solução nas imediações do cátodo.  $R_p$ , a resistência à polarização, obtida em menores frequências, é uma função complexa determinada pelas taxas de transferência de carga, de transporte de massa e de reação química<sup>78</sup>.  $Q$  é um elemento de fase constante (CPE), relacionado a uma combinação apropriada de propriedades tanto da superfície do eletrodo quanto das espécies eletroativas adsorvidas<sup>79</sup>. A impedância do CPE tem a forma:

$$Z_{CPE} = (Q_{CPE} (j\omega)^n)^{-1}$$

e, nesse caso,  $Q_{CPE}$  representa a capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{dl}$ ) porque  $n$  tende ao valor 1.

Para fins de comparação, o diagrama de impedância obtido para a produção de  $H_2$  a partir da eletrólise da água, nas mesmas condições experimentais anteriores, mas com cátodo de carbono vítreo e solução de HCl de pH 0,8, é apresentado na Figura 51b. O gráfico de Nyquist para esse sistema mostra um arco incompleto, indicando a presença de duas constantes de tempo, uma relativa à transferência de carga na interface eletrodo/solução e outra, ao transporte de massa na camada de difusão. O diagrama pode ser descrito pelo circuito elétrico equivalente de Randles  $R_s(R_pQ_{CPE})W$ , onde, nesse caso,  $W$  representa a impedância de Warburg, associada ao transporte de massa em solução. Os diferentes formatos entre os diagramas de Nyquist obtidos em meio do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> ou em HCl comprovam que o principal fator que diferencia a cinética de produção de  $H_2$  nesses diferentes eletrólitos é o transporte de massa.

Os dados de impedância obtidos para todos os sistemas, ou seja,  $Q_{CPE}$ ,  $n$ ,  $R_s$  e  $R_p$ , foram interpretados usando os circuitos equivalentes descritos e são apresentados na Tabela 3. Também foi incluído o cálculo da constante de tempo  $\tau = R_pQ$ , que identifica o tempo de relaxação de diferentes processos ocorrendo sobre a superfície do cátodo.

A Figura 51 evidencia que a capacitância da dupla camada elétrica, obtida pelo valor do CPE, é maior na presença LI TEA-PS.BF<sub>4</sub>, se comparada com o HCl, inclusive para o mesmo cátodo de carbono vítreo. A  $R_s$  é menor no eletrólito à base do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> do que

em meio de HCl, em concordância com sua maior medida de condutividade. O menor valor encontrado para a Pt em relação aos eletrodos de Ni, aço inox 304 e carbono vítreo pode estar relacionado com algum depósito nas proximidades do eletrodo, referente aos produtos de corrosão ou de decapagem do material, em meio ácido. Da mesma forma, os menores valores de  $R_p$  estão relacionados com os maiores valores de densidade de corrente de troca obtidos em meio do LI e menores valores de Energia de Ativação, em comparação com os resultados obtidos em meio de HCl.

Uma das possibilidades para explicar a atuação do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> é sua atuação como um ativador iônico da superfície eletródica, facilitando a transferência de carga entre o cátodo e os íons H<sup>+</sup> por aumento do número de sítios ativos. Muitos sistemas cátodo-eletrólito apresentam valores de  $b_c$  maiores do que o previsto pelo mecanismo Volmer-Tafel-Heyrovsky e baixas  $i_o$  devido à formação de óxidos passivantes sobre o eletrocatalisador. Assim, parte do sobrepotencial aplicado é perdido através da camada de óxido e não está disponível para promover a transferência de carga na interface filme/solução. Além disso, os óxidos formados são semicondutores, que possuem uma barreira ao transporte de elétrons e deve ser vencida para proceder a transferência de carga. Ativadores então são adicionados ao eletrólito com o objetivo de efetuarem uma ativação do cátodo, limpando sua superfície por remoção de algum filme de óxido prévio ou mesmo depósitos de produtos de corrosão<sup>80</sup>. A Tabela 6 inclui o cálculo da rugosidade  $r$ , calculada pela razão entre a capacitância da interface cátodo/solução avaliada experimentalmente por impedância e a capacitância do eletrodo de Hg ( $20 \times 10^{-6} \text{ Fcm}^{-2}$ )<sup>34</sup>. Os resultados mostram valores de rugosidade maiores, em meio do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> do que em meio de HCl, para o mesmo pH.

Em solução de HCl o transporte de massa na camada de difusão é determinante da velocidade, com uma constante de tempo  $\tau$  de  $6,2 \times 10^{-3} \text{ s}$ , enquanto que no TEA-PS.BF<sub>4</sub> a constante de tempo para a reação diminui para  $2,6 \times 10^{-4} \text{ s}$ . Os menores valores de  $\tau$  em meio de LI indicam um aumento da atividade catalítica. Isto significa que o LI facilita o transporte de massa dos reagentes e, conseqüentemente, a cinética da reação é determinada pelo processo de transferência de carga.

Os altos valores de capacitância encontrados em meio do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub>, aliada à ausência da impedância de Warburg, associada ao transporte de massa e a maior

condutividade da solução podem indicar um arranjo estrutural de cargas na interface cátodo/solução. Os cátions TEA-PS<sup>+</sup>, uma espécie *zwitteriônica* por possuir cargas opostas em átomos não adjacentes, podem formar uma estrutura organizada<sup>69,81</sup> de canais junto ao eletrodo de trabalho polarizado negativamente, que facilitam o transporte dos íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> até a superfície do eletrodo, onde ocorre a transferência de carga. A parte positiva da estrutura *zwitteriônica*, junto ao átomo de nitrogênio, pode ficar direcionada à superfície do cátodo, e a parte negativa do segmento, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, de caráter hidrofílico, junto à solução. As percolações de vários grupos sulfônicos, ao longo da solução próxima ao cátodo, formam uma estrutura de canais perpendiculares à superfície do eletrodo. Esta estrutura de canais contribui para o transporte protônico até a superfície do eletrodo. O próton é transportado por um mecanismo veicular, isto é, íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> se deslocam do seio da solução até o cátodo por difusão e por migração, devido ao campo elétrico e, após a redução, a água retorna ao seio da solução. Adicionalmente a esse transporte, o próton é transportado pelo mecanismo de Grotthuss ou mecanismo estrutural, ou seja, moléculas de água, fortemente ligadas aos grupos sulfônicos, promovem o movimento dos prótons ao longo dos canais formados, através da formação e da clivagem de ligações de hidrogênio. Portanto, a estrutura organizada do LI nas proximidades do cátodo em direção à solução pode produzir condições favoráveis para o transporte dos íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, aumentando a mobilidade iônica e diminuindo as barreiras energéticas envolvidas da eletrólise da água. Essa facilitação é comprovada pela ausência da impedância de Warburg, presente na eletrólise em meio de HCl, onde o transporte do próton se dá exclusivamente pelo mecanismo veicular. Também é comprovada pelo alto valor de capacitância, indicando o acúmulo de carga elétrica junto à superfície do eletrodo.

*Conclusão Parcial: a avaliação da reação de H<sub>2</sub> por eletrólise da água em presença do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> por espectroscopia de impedância eletroquímica apresentou menores valores de resistência da solução, em relação ao experimento realizado em meio de HCl de mesmo pH, em concordância com as medidas de condutividade. Os resultados também mostraram um maior valor de capacitância, indicando acúmulo da carga junto ao cátodo, independentemente do material eletródico, evidenciando uma estrutura organizada de canais que facilita o transporte dos prótons até a superfície do eletrodo, através de um mecanismo estrutural, além do mecanismo veicular, comprovado pela ausência da impedância de Warburg, presente na eletrólise em meio de HCl. Menores valores de resistência à*

*polarização e constantes de tempo de relaxação também comprovam o efeito catalítico do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> na eletrólise da água.*

## 6. CONCLUSÃO

A produção de gás hidrogênio a partir da eletrólise da água foi investigada utilizando diferentes materiais como cátodo e o líquido iônico tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanosulfônico LI com eletrólito, através de técnicas eletroquímicas de cronoamperometria, polarização potenciodinâmica linear e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados mostram que:

1) Na presença do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> as densidades de corrente de produção de H<sub>2</sub> são maiores do que nos eletrólitos à base de BMI.BF<sub>4</sub> e KOH. A corrente catódica aumenta com a concentração do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> e com o sobrepotencial catódico.

2) A corrente catódica de produção de H<sub>2</sub> aumenta até o potencial limite de -5,8 V EQRPt. Em potenciais mais negativos, a corrente diminui, provavelmente devido à diminuição da área ativa do eletrodo, recoberto por bolhas de gás.

3) As Energias de Ativação determinadas experimentalmente, em meio do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> são menores que em meio de BMI.BF<sub>4</sub> e KOH, e diminuem com o aumento do sobrepotencial ou com o aumento da concentração do LI.

4) Os parâmetros de Tafel, determinados a partir das curvas de polarização mostram que, na presença do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub>, o mecanismo cinético é função do material eletródico. Com cátodo de Pt, a reação segue o mecanismo onde a etapa rápida é a de Volmer (adsorção e transferência de carga) e a etapa lenta é a de Tafel (dessorção), com cinética de segunda ordem em baixos sobrepotenciais catódicos, e de primeira ordem em altos sobrepotenciais catódicos. Com cátodo de aço inox 304, a reação segue o mecanismo onde a etapa lenta é a de Volmer (adsorção e transferência de carga), com cinética de primeira ordem, e a etapa rápida é a de Heyrovsky (transferência de carga e dessorção química). Com cátodo de Ni ou de carbono vítreo, há uma situação de quasi-equilíbrio entre a etapa de Volmer (adsorção e transferência de carga) e a etapa de Tafel (dessorção química).

5) As correntes de troca para os diferentes materiais do cátodo, em meio do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub>, são maiores para a Pt, o Ni e o carbono vítreo, e menor para o aço inox. Esses resultados, aliados às inclinações de Tafel obtidas, evidenciam que a Pt catalisa a transferência

de carga mas possui ligação metal-H mais forte. Já no aço inox a transferência de carga é menos facilitada, mas a ligação metal-H é mais fraca. Já o Ni e o carbono vítreo possuem maior efeito catalítico tanto para a transferência de carga, quanto a força da ligação com o H.

6) Os resultados de impedância eletroquímica mostram baixos valores de resistência à polarização e altos valores de capacitância em meio de LI TEA-PS.BF<sub>4</sub>, quando comparados com aqueles encontrados em meio de HCl de mesmo valor de pH, independentemente do material do cátodo. Isso evidencia uma estrutura organizada de canais que facilita o transporte dos prótons até a superfície do eletrodo, através de um mecanismo estrutural, além do mecanismo veicular, comprovado pela ausência da impedância de Warburg, presente na eletrólise em meio de HCl.

7) A presença do LI TEA-PS.BF<sub>4</sub> catalisa a reação de produção de H<sub>2</sub> por facilitar o transporte dos prótons até a superfície metálica e por ativar a superfície do eletrocatalisador.

## 7. REFERÊNCIAS

- (1) Padilha, J.C.; Martini, E.M.A.; Brum, C.; de Souza, M.O.; de Souza, R.F.; Souza, M.O.; Souza, R. F. Study of molybdenum electrodes for hydrogen evolution reaction. *Journal of Power Sources* **2009**, *194*, 482–485.
- (2) de Souza, R.F.; Loget, G.; Padilha, J.C.; Martini, E.M.A.; de Souza, M.O. Molybdenum electrodes for hydrogen production by water electrolysis using ionic liquid electrolytes. *Electrochemistry Communications* **2008**, *10*, 1673–1675.
- (3) Winter, C.J.; Hydrogen energy - Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, S1–S52.
- (4) de Souza, R.F.; Padilha, J.C.; Gonçalves, R.S.; de Souza, M.O.; Rault-Berthelot, J. Electrochemical hydrogen production from water electrolysis using ionic liquid as electrolytes: Towards the best device. *Journal of Power Sources* **2007**, *164*, 792–798.
- (5) Zeng, K.; Zhang, D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science* **2010**, *36*, 307–326.
- (6) Fiegenbaum, F.; Martini, E.M.A.; de Souza, M.O.; Becker, M.R.; de Souza, R.F.; de Souza, M.O.; de Souza, R.F. Hydrogen production by water electrolysis using tetra-alkyl-ammonium-sulfonic acid ionic liquid electrolytes. *Journal of Power Sources* **2013**, *243*, 822–825.
- (7) Loget, G.; Padilha, J.C.; Martini, E.M.A.; de Souza, M.O.; de Souza, R.F. Efficiency and stability of transition metal electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction using ionic liquids as electrolytes. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 84–90.
- (8) Wu, T.Y.; Su, S.G.; Gung, S.T.; Lin, M.W.; Lin, Y.C.; Lai, C.A.; Sun, I.W. Ionic liquids containing an alkyl sulfate group as potential electrolytes. *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 4475–4482.
- (9) Jacobson, M.Z.; Colella, W.G.; Golden, D.M. Cleaning the air and improving health with hydrogen fuel-cell vehicles. *Science (New York, N.Y.)* **2005**, *308*, 1901–1905.
- (10) Turner, J.A. Sustainable hydrogen production. *Science (New York, N.Y.)* **2004**, *305*, 972–974.

- (11) Wang, M.; Wang, Z.; Gong, X.; Guo, Z. The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *29*, 573–588.
- (12) Chaubey, R.; Sahu, S.; James, O.O.; Maity, S. A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, *23*, 443–462.
- (13) de Souza, R.F.; Padilha, J.C.; Gonçalves, R.S.; Rault-Berthelot, J. Dialkylimidazolium ionic liquids as electrolytes for hydrogen production from water electrolysis. *Electrochemistry Communications* **2006**, *8*, 211–216.
- (14) Edwards, P.; Kuznetsov, V.L.; David, W.I.F.; Brandon, N.P. Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future. *Energy Policy* **2008**, *36*, 4356–4362.
- (15) Holladay, J.D.; Hu, J.; King, D. L.; Wang, Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today* **2009**, *139*, 244–260.
- (16) Nikolic, V.M.; Tasic, G.S.; Maksic, A.D.; Saponjic, D.P.; Miulovic, S.M.; Marceta, M. P.; Marceta Kaninski, M.P. Raising efficiency of hydrogen generation from alkaline water electrolysis – Energy saving. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 12369–12373.
- (17) Petrik, L.F.; Godongwana, Z.G.; Iwuoha, E.I. Platinum nanophase electro catalysts and composite electrodes for hydrogen production. *Journal of Power Sources* **2008**, *185*, 838–845.
- (18) Dunn, S. Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. *International Journal of Hydrogen Energy* **2002**, *27*, 235–264.
- (19) Dupont, J. *et. al.* Processo de produção de hidrogênio em meios iônicos não usuais, *BR 04038010A*, **2006**.
- (20) Fiegenbaum, F. *et. al.* Processo de produção de hidrogênio por eletrólise da água empregando líquidos iônicos do tipo sais de ácido tetra-alquil-amônio- sulfônico, seus derivados e produtos. *BR 1020140076050*, **2012**.
- (21) Haryu, E. *et. al.* Water electrolysis systems. *US 20120048731A1*, **2011**.
- (22) Moon, J.M. *et. al.* Unit for the electrolyses of water. *US 8147661B2*, **2012**.
- (23) de Souza, R.F. *et. al.* Processo de produção de hidrogênio. *BR 06054781A*, **2008**.
- (24) Taruya, K. *et. al.* Water electrolysis system. *EP 2228466A1*, **2010**.

- (25) Dupont, J.; de Souza, R.F.; Suarez, P.A.Z. Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis. *Chemical reviews* **2002**, *102*, 3667–3692.
- (26) Souza, M. M.V.M. Tecnologia do Hidrogênio, **2009**.
- (27) Greef, R. *Instrumental Methods in Electrochemical*; **1985**.
- (28) Atkins, P. *Físico-química*; 9th ed.; Oxford University Press, **2012**; p. 336.
- (29) Santos, D.M.F.; Šljukić, B.; Sequeira, C.A.C.; Macciò, D.; Saccone, A.; Figueiredo, J.L. Electrocatalytic approach for the efficiency increase of electrolytic hydrogen production: Proof-of-concept using platinum--dysprosium alloys. *Energy* **2013**, *50*, 486–492.
- (30) Abbaspour, A.; Mirahmadi, E. Electrocatalytic hydrogen evolution reaction on carbon paste electrode modified with Ni ferrite nanoparticles. *Fuel* **2013**, *104*, 575–582.
- (31) Tasic, G.S.; Maslovara, S.P.; Zugic, D.L.; Maksic, A.D.; Marceta Kaninski, M.P. Characterization of the Ni–Mo catalyst formed in situ during hydrogen generation from alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 11588–11595.
- (32) Do, A.; Yüce, A. O.; Döner, A.; Kardaş, G. NiMn composite electrodes as cathode material for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 4466–4473.
- (33) Santos, D.M.F.; Sequeira, C.A.C.; Macciò, D.; Saccone, A.; Figueiredo, J. L. Platinum–rare earth electrodes for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 3137–3145.
- (34) Xie, Z.; He, P.; Du, L.; Dong, F.; Dai, K.; Zhang, T. Comparison of four nickel-based electrodes for hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta* **2013**, *88*, 390–394.
- (35) Tang, X.; Xiao, L.; Yang, C.; Lu, J.; Zhuang, L. Noble fabrication of Ni–Mo cathode for alkaline water electrolysis and alkaline polymer electrolyte water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 3055–3060.
- (36) Ngamlerdpokin, K.; Tantavichet, N. Electrodeposition of nickel–copper alloys to use as a cathode for hydrogen evolution in an alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 2505–2515.
- (37) Lačnjevac, U.Č.; Jović, B. M.; Jović, V.D.; Radmilović, V.R.; Krstajić, N.V. Kinetics of the hydrogen evolution reaction on Ni-(Ebonex-supported Ru) composite coatings

- in alkaline solution. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 10178–10190.
- (38) Marcetakaninski, M.; Nikolic, V.; Tasic, G.; Rakocevic, Z.; Kaninski, M.P.M. Electrocatalytic activation of Ni electrode for hydrogen production by electrodeposition of Co and V species. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 703–709.
- (39) Badawy, W.A.; Nady, H.; Negem, M. Cathodic hydrogen evolution in acidic solutions using electrodeposited nano-crystalline Ni–Co cathodes. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 10824–10832.
- (41) Luce, W.A.; Peacock, J.H. *Stainless Steels and Other Ferrous Alloys*. **1966**, *5*, 57–61.
- (42) Selembo, P. A.; Merrill, M.D.; Logan, B.E. The use of stainless steel and nickel alloys as low-cost cathodes in microbial electrolysis cells. *Journal of Power Sources* **2009**, *190*, 271–278.
- (43) Olivares Ramírez, J.M., M.L. Campos-Cornelio, J., Uribe Godínez, B.A.E. Studies on the hydrogen evolution reaction on different stainless steels.pdf. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 3170–3173.
- (44) Gonçalves, E.S.; Rezende, M.C.; Takahashi, M.F.K.; Ferreira, N.G. Electrochemical reversibility of reticulated vitreous carbon electrodes heat treated at different carbonization temperatures. *Materials Research* **2006**, *9*, 147–152.
- (45) Jouikov, V.; Simonet, J. Graphene: Large scale chemical functionalization by cathodic means. *Electrochemistry Communications* **2014**, *46*, 132–136.
- (46) Nagaoka, T.; Yoshino, T. Surface properties of electrochemically pretreated glassy carbon. *Analytical Chemistry* **1986**, *58*, 1037–1042.
- (47) Pu, Z.; Liu, Q.; Asiri, A.M.; Obaid, A.Y.; Sun, X. Graphene film-confined molybdenum sulfide nanoparticles: Facile one-step electrodeposition preparation and application as a highly active hydrogen evolution reaction electrocatalyst. *Journal of Power Sources* **2014**, *263*, 181–185.
- (48) Terzić, S.; Tripković, D.; Jovanović, V.M.; Tripković, A.; Kowal, A. Effect of glassy carbon properties on the electrochemical deposition of platinum nano-catalyst and its activity for methanol oxidation. *Journal of the Serbian Chemical Society* **2007**, *72*, 165–181.

- (49) Chauvin, Y. *et. al.* Nouvelle composition catalytique a base de complexe de fer nitrosyle et procede pour la dimerasation du butadiene en ninyl-4 cyclohexene. *FR 2728180A1*, **1994**.
- (50) Larriba, M.; Navarro, P.; García, J.; Rodríguez, F. and cyclohexane using binary mixtures of [4empy][Tf<sub>2</sub>N] and [emim][DCA] ionic liquids as extraction solvents. *Separation and purification technology* **2013**, *120*, 392–401.
- (51) Müller, A.; Górak, A. Extraction of 1,3-propanediol from aqueous solutions using different ionic liquid-based aqueous two-phase systems. *Separation and Purification Technology* **2012**, *97*, 130–136.
- (52) Tunckol, M.; Serp, P.; Toulouse, D. Carbon nanomaterial – ionic liquid hybrids. *Carbon* **2012**, *50*, 4303–4334.
- (53) Ammam, M.; Fransaer, J. Synthesis and characterization of hybrid materials based on 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid and Dawson-type tungstophosphate K<sub>7</sub>[H<sub>4</sub>PW<sub>18</sub>O<sub>62</sub>]·18H<sub>2</sub>O and K<sub>6</sub>[P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>]·13H<sub>2</sub>O. *Journal of Solid State Chemistry* **2011**, *184*, 818–824.
- (54) Rymarczyk, J.; Carewska, M.; Appetecchi, G.B.; Zane, D.; Alessandrini, F.; Passerini, S. A novel ternary polymer electrolyte for LMP batteries based on thermal cross-linked poly (urethane acrylate) in presence of a lithium salt and an ionic liquid. *European Polymer Journal* **2008**, *44*, 2153–2161.
- (55) Yue, C.; Fang, D.; Liu, L.; Yi, T.F. Synthesis and application of task-specific ionic liquids used as catalysts and/or solvents in organic unit reactions. *Journal of Molecular Liquids* **2011**, *163*, 99–121.
- (56) Joseph, T.; Sahoo, S.; Halligudi, S.B. Brønsted acidic ionic liquids: A green, efficient and reusable catalyst system and reaction medium for Fischer esterification. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, *234*, 107–110.
- (57) Sato, T. Ionic Liquids. EP 2090565A2, 2009.
- (58) Berthod, A.; Ruiz-Angel, M.J.; Carda-broch, S. Ionic liquids in separation techniques. *Journal of Chromatography A* **2008**, *1184*, 6–18.
- (59) Ohno, H. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*; John Wiley.; **2005**.
- (60) Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D.R.; Ohno, H.; Scrosati, B. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nature materials* **2009**, *8*, 621–629.

- (61) Joost, M.; Kunze, M.; Jeong, S.; Schönhoff, M.; Winter, M.; Passerini, S. Ionic mobility in ternary polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta* **2012**, *86*, 330–338.
- (62) Mazloomi, K.; Sulaiman, N.; Moayedi, H. Electrical Efficiency of Electrolytic Hydrogen Production. *International Journal of Electrochemical Science* **2012**, *7*, 3314–3326.
- (63) Tyunina, E.Y.; Afanasiev, V.N.; Chekunova, M.D. Electroconductivity of Tetraethylammonium Tetrafluoroborate in Propylene Carbonate at Various Temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, *56*, 3222–3226.
- (64) Susan, M. a B. H.; Noda, A.; Mitsushima, S.; Watanabe, M. Brønsted acid-base ionic liquids and their use as new materials for anhydrous proton conductors. *Chemical communications (Cambridge, England)* **2003**, 938–939.
- (65) Fiegenbaum, F.; de Souza, M.O.; Becker, M.R.; Martini, E.M.A.; de Souza, R.F. Electrocatalytic activities of cathode electrodes for water electrolysis using tetra-alkyl-ammonium-sulfonic acid ionic liquid as electrolyte. *Journal of Power Sources* **2015**, *280*, 12–17.
- (66) Liu, S.; Zhou, H.; Yu, S.; Xie, C.; Liu, F.; Song, Z. Dimerization of fatty acid methyl ester using Brønsted–Lewis acidic ionic liquid as catalyst. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *174*, 396–399.
- (67) Liu, S.; Xie, C.; Yu, S.; Liu, F. Dimerization of rosin using Brønsted–Lewis acidic ionic liquid as catalyst. *Catalysis Communications* **2008**, *9*, 2030–2034.
- (68) Pavia, D.; Lampman, G.; Kriz, G.; Vyvyan, J.A.J. *Introduction to Spectroscopy*; Saunders College Publishing: Orlando, **1996**; pp. 14–95.
- (69) Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, D. J. K. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*; Ltc, **1992**.
- (70) Ries, L.A.S.; do Amaral, F.A.; Matos, K.; Martini, E.M.A.; de Souza, M.O.; de Souza, R.F.; Souza, R.F. Evidence of change in the molecular organization of 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid solutions with the addition of water. *Polyhedron* **2008**, *27*, 3287–3293.
- (71) Królikowska, M.; Lipiński, P.; Maik, D. Density, viscosity and phase equilibria study of (ethylsulfate-based ionic liquid +water) binary systems as a function of temperature and composition. *Thermochimica Acta* **2014**, *582*, 1–9.

- (72) Liu, W.; Cheng, L.; Zhang, Y.; Wang, H.; Yu, M. The physical properties of aqueous solution of room-temperature ionic liquids based on imidazolium: Database and evaluation. *Journal of Molecular Liquids* **2008**, *140*, 68–72.
- (73) Bejan, D.; Ignat'ev, N.; Willner, H. New ionic liquids with the bis[bis(pentafluoroethyl)phosphinyl]imide anion,  $[(C_2F_5)_2P(O)]_2N^-$ —Synthesis and characterization. *Journal of Fluorine Chemistry* **2010**, *131*, 325–332.
- (74) Nishida, T.; Tashiro, Y.; Yamamoto, M. Physical and electrochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte. *Journal of Fluorine Chemistry* **2003**, *120*, 135–141.
- (75) Soriano, A.N.; Agapito, A.M.; Lagumbay, L.J.L.I.; Caparanga, A.R.; Li, M.H. Diffusion coefficients of aqueous ionic liquid solutions at infinite dilution determined from electrolytic conductivity measurements. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2011**, *42*, 258–264.
- (76) Wong, C.L.; Soriano, A.N.; Li, M.H. Infinite dilution diffusion coefficients of [Bmim]-based ionic liquids in water and its molar conductivities. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2009**, *40*, 77–83.
- (77) Marčeta Kaninski, M.P.; Stojić, D.L.; Šaponjić, Đ.P.; Potkonjak, N.I.; Miljanić, Š.S. Comparison of different electrode materials—Energy requirements in the electrolytic hydrogen evolution process. *Journal of Power Sources* **2006**, *157*, 758–764.
- (78) Kjartansdóttir, C.K.; Nielsen, L.P.; Møller, P. Development of durable and efficient electrodes for large-scale alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 8221–8231.
- (79) Kalman, E.; Varhegyi, B.; Kármán, F.H.; Shaban, A.J. Corrosion Inhibition by 1-Hydroxy-ethane-1,1-diphosphonic Acid. *Journal of Electrochemical Society* **1994**, *141*, 3357.
- (80) Lorentz, W.J.; Mansfeld, F. Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods. *Corrosion Science* **1981**, *21*, 647.
- (81) Kaninski, M.M.P.; Miulovic, S.M.; Tasic, G.S.; Maksic, A.D.; Nikolic, V.M. A study on the Co–W activated Ni electrodes for the hydrogen production from alkaline water electrolysis – Energy saving. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 5227–5235.

- (82) Łuczak, J.; Hupka, J.; Thöming, J.; Jungnickel, C. Self-organization of imidazolium ionic liquids in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, 329, 125–133.