



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
CIÊNCIAS DA VIDA E DA NATUREZA
(ILACVN)**

ENGENHARIA FÍSICA

**LÍQUIDOS IÔNICOS E LIGAS COMERCIAIS COMO MEIOS DE PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO**

EDUARDO EMMANUEL ZERDA

Foz do Iguaçu
2025



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE CIÊNCIAS
DA VIDA E DA NATUREZA (ILACVN)**

ENGENHARIA FÍSICA

LÍQUIDOS IÔNICOS E LIGAS COMERCIAIS COMO MEIOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

EDUARDO EMMANUEL ZERDA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano da Vida e da Natureza como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Física.

Orientadora: Profa. Dra. Janine Padilha Botton
Coorientador: Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes

Foz do Iguaçu
2025

EDUARDO EMMANUEL ZERDA

**LÍQUIDOS IÔNICOS E LIGAS COMERCIAIS COMO MEIOS DE PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Instituto Latino-Americano da Vida e da Natureza
como requisito parcial à obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Física.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Profa. Dra Janine Padilha Botton
UNILA

Coorientador: Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes
UNILA

Prof. Dr. Johan Alexander Cortes Suarez
UNILA

Prof. Dr. Luís Fernando Quintino Pereira Marchesi
UTFPR, Campus Ponta Grossa

Foz do Iguaçu, 13 de março de 2025.

Dedico este trabalho à minha família, amigos e professores, cujo apoio, incentivo e ensinamentos foram fundamentais para a realização desta conquista.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a minha professora orientadora, não apenas pela constante orientação e dedicação durante a elaboração deste trabalho, mas sobretudo pela sua amizade, paciência e incentivo ao longo dessa jornada. Sua contribuição foi essencial para que este projeto se tornasse realidade.

Ao meu coorientador, expresso minha profunda gratidão pela orientação e apoio técnico-científico fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho. Sua experiência e disponibilidade foram essenciais para o aprimoramento da pesquisa.

Aos professores da banca, expresso minha gratidão pelas valiosas orientações e sugestões que enriqueceram significativamente este trabalho, além do comprometimento em avaliar e contribuir para o seu aprimoramento.

Aos colegas de curso, meu sincero agradecimento pelo apoio, troca de conhecimentos e momentos compartilhados, que tornaram esta caminhada mais leve e motivadora.

Agradeço, ainda, à minha família, pelo amor, compreensão e suporte incondicional, e aos amigos, por estarem ao meu lado nos momentos mais desafiadores, oferecendo encorajamento e apoio.

Agradeço ao Grupo Interdisciplinar de Materiais Avançados e Funcionais pelo apoio. A Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-graduação da UNILA, à CAPES, o CNPq e a Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

Siempre imaginé que el paraíso sería algún tipo de biblioteca.

Jorge Luis Borges

RESUMO

O estudo de novos materiais para a produção de hidrogênio por meio da eletrólise da água tem se mostrado uma forma de poder se produzir esse gás com mais eficiência e menor custo. Neste contexto este trabalho avaliou o desempenho eletroquímico de seis eletrodos metálicos, incluindo platina, molibdênio, M400, FeCrAl, AISI 316L e AISI 420, para a produção de hidrogênio em líquidos iônicos TEA-PS.BF₄ e BMI.BF₄ como eletrólitos. A parte experimental consistiu em realizar, no mínimo, três testes por condição de análise utilizando as técnicas de cronoamperometria nos potenciais de -1,3, -1,5, -1,7, -1,9 e -2,0 V, acompanhados de curvas de Tafel, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Cada material de eletrodo foi testado com os dois eletrólitos. Todos os dados foram analisados e os resultados revelaram que o AISI 316L e o M400 apresentaram maior eficiência de produção de hidrogênio no BMI.BF₄, embora o M400 tenha sofrido corrosão significativa. Inicialmente, no TEA-PS.BF₄, o molibdênio e o FeCrAl se destacaram, mas apenas o molibdênio manteve estabilidade frente à degradação, enquanto o FeCrAl mostrou intensa corrosão. As imagens de microscopia eletrônica de varredura confirmaram alterações estruturais nos eletrodos, evidenciando maior resistência à corrosão no AISI 316L e no molibdênio. Este estudo conclui que materiais como o AISI 316L e o molibdênio são alternativas promissoras à platina, pois oferecem equilíbrio entre eficiência e durabilidade na produção sustentável de hidrogênio.

Palavras-chave: produção de hidrogênio, líquidos iônicos, eletroquímica, cronoamperometria, eletrodos alternativos.

RESUMEN

El estudio de nuevos materiales para la producción de hidrógeno mediante electrólisis del agua ha sido una estrategia para generar este gas de manera más eficiente y menor costo. En este contexto, este trabajo evaluó el rendimiento electroquímico de seis electrodos metálicos, incluyendo platino, molibdeno, M400, FeCrAl, AISI 316L y AISI 420, para la producción de hidrógeno en líquidos iónicos TEA-PS.BF₄ y BMI.BF₄ como electrolitos. La parte experimental consistió en realizar un mínimo de tres pruebas por cada condición de análisis, utilizando las técnicas de cronoamperometría en los potenciales de -1,3, -1,5, -1,7, -1,9 y -2,0 V, junto con curvas de Tafel, voltametría cíclica y espectroscopia de impedancia electroquímica. Cada material de electrodo fue probado con ambos electrolitos. Todos los datos fueron analizados y los resultados revelaron que el AISI 316L y el M400 mostraron mayor eficiencia en la producción de hidrógeno en BMI.BF₄, aunque el M400 sufrió una corrosión significativa. En TEA-PS.BF₄, el molibdeno y el FeCrAl destacaron inicialmente, pero solo el molibdeno mantuvo estabilidad frente a la degradación, mientras que el FeCrAl mostró una intensa corrosión. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido confirmaron alteraciones estructurales en los electrodos, evidenciando una mayor resistencia a la corrosión en el AISI 316L y el molibdeno. En conclusión, materiales como el AISI 316L y el molibdeno son alternativas prometedoras a la platina, ya que ofrecen un equilibrio entre eficiencia y durabilidad en la producción sostenible de hidrógeno.

Palabras clave: producción de hidrógeno, líquidos iónicos, electroquímica, cronoamperometría, electrodos alternativos.

ABSTRACT

The study of new materials for hydrogen production via water electrolysis has been a strategy to produce this gas with higher efficiency and lower cost. In this context, this work evaluated the electrochemical performance of six metallic electrodes, including platinum, molybdenum, M400, FeCrAl, AISI 316L, and AISI 420, for hydrogen production in ionic liquids TEA-PS.BF₄ and BMI.BF₄ as electrolytes. The experimental part consisted of performing at least three tests per analysis condition, using chronoamperometric techniques at potentials of -1.3, -1.5, -1.7, -1.9, and -2.0 V, along with Tafel curves, cyclic voltammetry, and electrochemical impedance spectroscopy. Each electrode material was tested with both electrolytes. All data were analyzed, and the results showed that AISI 316L and M400 exhibited higher hydrogen production efficiency in BMI.BF₄, although M400 suffered significant corrosion. In TEA-PS.BF₄, Molybdenum and FeCrAl initially stood out, but only Molybdenum maintained stability against degradation, while FeCrAl showed intense corrosion. Scanning electron microscopy images confirmed structural changes in the electrodes, highlighting greater corrosion resistance in AISI 316L and molybdenum. This study concludes that materials such as AISI 316L and molybdenum are promising alternatives to platinum, offering a balance between efficiency and durability in sustainable hydrogen production.

Key words: hydrogen production, ionic liquids, electrochemistry, chronoamperometry, alternative electrodes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES (OPCIONAL)

- Figura 1** – Esquema de um sistema de eletrólise da água.....16
- Figura 2** – Cronoamperograma realizado com um eletrodo de platina a -1,7 V (EQRPt) em soluções dos LIs BMI.PF₆ (a) e BMI.BF₄ (b), ambos com 1,0 vol.% em água.....19
- Figura 3** – Cronoamperograma apresentando uma curva de corrente resultante (cor vermelha) em função do tempo de aplicação de um determinado potencial com a área do gráfico em cinza obtida a partir da integralização da curva.....20
- Figura 4** – Representação esquemática do gráfico de Nyquist para sistema eletroquímico.....21
- Figura 5** – Curva de Tafel que relaciona o potencial aplicado ao logaritmo da densidade de corrente.....23
- Figura 6** – Curva de voltametria cíclica mostrando os picos oxidativo e redutivo, ilustrando os processos faradaicos e capacitivos em função do potencial aplicado.....23
- Figura 7** – Imagens dos materiais utilizados como eletrodos de trabalho na eletrólise da água em meio líquido iônico.....29
- Figura 8** – Sistema de eletrólise da água utilizando uma célula de Hoffman conectada a um potenciostato/galvanostato.....31
- Figura 9** – Cronoamperograma realizado com eletrodo de trabalho de (a) Molibdênio e (b) Platina a -1,7 V (EQRPt) em solução do LI TEA-PS.BF₄ 0,1 mol/L em água.....35
- Figura 10** – Curvas de Tafel do eletrodo FeCrAl em TEA-PS.BF₄ 0,1 mol/L em água vs EQRPt42
- Figura 11** – Voltametrias cíclicas dos eletrodos com diferentes velocidades de varredura em TEA-PS.BF₄ 0,1 mol/L em água vs EQRPt. (a) Platina; (b) Molibdênio; (c) M400; (d) FeCrAl; (e) AISI 420; (f) AISI 316L.....46
- Figura 12** – Diagrama de Nyquist e Bode dos eletrodos com diferentes potenciais em TEA-PS.BF₄ 0,1 mol/L em água. (a) -1.7V (b) -1.5V.....49

Figura 13 – Diagrama de Bode dos eletrodos com diferentes potenciais em TEA-PS.BF ₄ 0,1 mol/L em água. (a) -1.7V (b) -1.5V.....	50
Figura 14 – Voltametrias cíclicas dos eletrodos com diferentes velocidades de varredura em BMI.BF ₄ 0,1 mol/L em água vs EQRPt. Contra eletrodo de platina. (a) Platina; (b) Molibdênio; (c) M400; (d) FeCrAl; (e) AISI 420; (f) AISI 316L.....	58
Figura 15 – Diagrama de Nyquist dos eletrodos com diferentes potenciais em BMI.BF ₄ 0,1 mol/L em água. (a) -1.7V; (b) -1.5V.....	61
Figura 16 – Diagrama de Bode dos eletrodos com diferentes potenciais em BMI.BF ₄ 0,1 mol/L em água. (a) -1.7V (b) -1.5V.....	62
Figura 17. Comparativo de Parâmetros Eletroquímicos em TEA-PS.BF ₄ e BMI.BF ₄ . (a) Densidade de corrente; (b) Carga; (c) Vol. H ₂ produzido; (d) Eficiência.....	63
Figura 18 – Micrografias de MEV com magnificação de 10.000x das superfícies dos eletrodos antes e depois das análises eletroquímicas realizadas nos líquidos iônicos TEA-PS.BF ₄ e BMI.BF ₄ . (a) Platina; (b) Molibdênio; (c) M400; (d) FeCrAl; (e) AISI 420; (f) AISI 316L.....	66

LISTA DE SIGLAS

AISI	<i>Do inglês, American Iron and Steel Institute</i>
BMI.BF₄	<i>1-Butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato</i>
EDS	<i>Espectroscopia de Raio X de Energia Dispersiva</i>
EIE	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</i>
EQRPt	<i>Potencial relativo em relação à platina</i>
HER	<i>Do inglês, Hydrogen Evolution Reaction</i>
LI	<i>Líquido iônico</i>
LIs	<i>Líquidos iônicos</i>
MEV	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>
OER	<i>Do inglês, Oxygen Evolution Reaction</i>
TEA-PS.BF₄	<i>Tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamôniopropanossulfônico</i>
VC	<i>Voltametria Cíclica</i>

LISTA DE CONSTANTES E GRANDEZAS FÍSICAS

E	Potencial aplicado (V)
j	Densidade de corrente (mA/cm ²)
I	Corrente elétrica (mA)
A	Área do eletrodo (cm ²)
Q	Carga elétrica (C)
n	Número de mols (mols)
F	Constante de Faraday (C/mol)
R	Constante universal dos gases ideais (J/mol·K)
T	Temperatura (K)
P	Pressão (atm)
V	Volume do gás (mL)

LISTA DE ABREVIATURAS

b_a	Inclinação anódica de Tafel
b_c	Inclinação catódica de Tafel
ϵ	Eficiência
η	Sobretensão
z	Número de elétrons envolvidos na reação
Z_{im} / Z'	Impedância imaginária
Z_{re} / Z''	Impedância real

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
3.1 ELETRÓLISE DA ÁGUA	16
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E ESTRUTURAL	17
3.2.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	17
3.2.2 CRONOAMPEROMETRIA.....	18
3.2.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE).....	21
3.2.4 CURVAS DE TAFEL.....	22
3.2.5 VOLTAMETRIA CÍCLICA (vc).....	23
3.3 USO DE LÍQUIDOS IÔNICOS EM ELETRÓLISE DA ÁGUA.....	24
3.3.1 PROPRIEDADES GERAIS DOS LIs.....	25
3.3.2 LÍQUIDO IÔNICO TEA-PS.BF ₄	25
3.3.3 LÍQUIDO IÔNICO BMI.BF ₄	25
4 METODOLOGIA.....	28
4.1 CRONOAMPEROMETRIA.....	28
4.2 CURVAS DE TAFEL.....	33
4.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA E ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	34
4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1 LÍQUIDO IÔNICO TEA-PS.BF ₄	35
5.1.1 CRONOAMPEROMETRIA EM TEA-PS.BF ₄	35
5.1.2 CURVAS DE TAFEL EM TEA-PS.BF ₄	41
5.1.3 VOLTAMETRIAS CÍCLICAS EM TEA-PS.BF ₄	45
5.1.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA EM TEA-PS.BF ₄	49
5.2 LÍQUIDO IÔNICO BMI.BF ₄	51

5.2.1 CRONOAMPEROMETRIA EM BMI.BF ₄	51
5.2.2 CURVAS DE TAFEL EM BMI.BF ₄	55
5.2.3 VOLTAMETRIAS CÍCLICAS EM BMI.BF ₄	58
5.2.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA EM BMI.BF ₄	61
5.3 COMPARAÇÃO DE RESULTADOS.....	63
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	65
CONSIDERAÇÕES FINAIS	71
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	73
REFERÊNCIAS.....	74

1 INTRODUÇÃO

O hidrogênio vem ganhando destaque como um transportador de energia limpo e versátil, podendo ser produzido a partir de diversas fontes (BALAT, 2008), incluindo a água (LIU et al., 2021). Dentre as diferentes formas de sua obtenção, tem-se a eletrólise, na qual é considerada uma das rotas mais promissoras para a produção sustentável de hidrogênio, pois não gera gases de efeito estufa e permite o aproveitamento de excedentes de energia renovável, como a solar, eólica e hídrica (FAN, PIRON, 1995). Nesse processo, a água (H_2O) é decomposta eletroquimicamente em gás oxigênio e gás hidrogênio. O sistema de eletrólise da água é composto por uma solução aquosa eletrolítica, na qual dois metais estão mergulhados e conectados eletricamente, chamados de eletrodos ou eletrocatalisadores. Por meio da passagem de corrente elétrica, que pode ser proveniente de uma fonte, é possível dissociar a água. O hidrogênio (molecular H_2) gerado é um gás leve, altamente energético e que pode ser utilizado diretamente em células a combustível, armazenado ou transportado para diversos fins energéticos e industriais. A viabilidade econômica e a eficiência global da eletrólise da água dependem principalmente do desempenho dos materiais que compõem os eletrodos, cuja otimização tem sido objeto de intensa pesquisa.

A platina é amplamente reconhecida como o catalisador mais efetivo para produção de hidrogênio (NORSKOV, CHRISTENSEN, 2006), devido à sua alta atividade catalítica e estabilidade na reação de evolução de hidrogênio (HER, da sigla em inglês para *Hydrogen Evolution Reaction*). Recentemente, trabalhos têm mostrado que sua eficiência é de aproximadamente 92% em meios ácidos (WANG et al., 2020). No entanto, seu alto custo e escassez limitam sua aplicação em larga escala, o que impulsiona a busca por materiais alternativos, como ligas metálicas, revestimentos catalíticos e novas composições eletroquímicas, visando reduzir custos sem comprometer a eficiência do processo.

Entre esses materiais, o molibdênio tem sido investigado como um potencial substituto para a platina na eletrólise da água. Estudos indicam que os eletrodos de molibdênio apresentam elevada capacitância interfacial no potencial de carga zero e uma dupla camada elétrica menos espessa em comparação com os de níquel e platina, devido à adsorção específica do cátion imidazólio na superfície do Mo (PADILHA et al., 2009).

Ligas metálicas, em especial aquelas à base de níquel (Ni) e titânio (Ti), são frequentemente investigadas como eletrodos para a HER (AYA, LATTIEFF, 2023; COLLI,

GIRAULT, BATTISTEL, 2019). No estudo de AYA e LATTIEFF (2023) foram avaliadas as configurações Ni-Ti, Ti-Ti e Ti-Ni em soluções de KOH a 10, 20 e 30% em massa. Os melhores resultados de produção de hidrogênio ocorreram com Ni-Ti a 20 e 30% e com Ti-Ti a 20%, sob tensão de 5,0 V por 180 minutos, chegando a produzir 6.331 cm³ de hidrogênio a 20,3 °C. A maior eficiência (72%) foi obtida com Ni-Ti a 10% de KOH sob 3,0 V (AYA, LATTIEFF, 2023). Os melhores resultados ocorreram devido à combinação de alta condutividade do eletrólito, compatibilidade eletroquímica entre os materiais e voltagem aplicada. Já a maior eficiência com Ni-Ti a 10% de KOH sob 3,0 V pode ser atribuída à redução das perdas ôhmicas e ao equilíbrio entre voltagem e condutividade eletrolítica, o que otimiza o rendimento da reação.

Além de Ni e Ti, diversos trabalhos investigam modificações de superfície em ligas metálicas para incrementar o desempenho eletroquímico, a estabilidade e a eficiência em diferentes condições de operação. Destacam-se os tratamentos térmicos para alterar a microestrutura do material, os recobrimentos com óxidos metálicos para reduzir a corrosão, a deposição de nanopartículas para aumentar a área ativa e as técnicas de anodização ou eletropolimento para otimizar a rugosidade superficial. Essas modificações podem melhorar a cinética da HER e aumentar a durabilidade dos eletrodos em meios alcalinos ou iônicos (FAN; PIRON, 1995; VANAGS et al., 2007; ZHANG et al., 2023;ZHANG et al., 2022).

Nesse contexto, a busca por eletrodos alternativos de baixo custo e alta eficiência tem se intensificado, levando à aplicação de diversas técnicas eletroquímicas para avaliar a estabilidade, a atividade catalítica e os mecanismos envolvidos na HER. Essas análises são fundamentais para compreender o impacto das propriedades dos materiais no processo e orientar o desenvolvimento de sistemas mais eficientes e sustentáveis.

Outro enfoque recente é o uso de líquidos iônicos (LIs) como eletrólitos, devido à sua baixa volatilidade, alta estabilidade térmica e ampla faixa eletroquímica. A combinação de LIs com ligas metálicas modificadas pode melhorar a condutividade iônica, reduzir o sobrepotencial e aumentar a vida útil do sistema. Estudos mostram que os LIs podem ampliar a eficiência e a estabilidade da eletrólise, abrindo caminho para inovações em eletrolisadores de água com materiais mais baratos e robustos (DE SOUZA et al., 2008).

O LI tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico (TEA-PS.BF₄, sigla em inglês para *3-triethylammonium-propanesulfonic acid tetrafluoroborate*) tem sido

investigado para reduzir sobretensões e consumo energético no processo de eletrólise, além de diminuir a degradação do sistema em comparação aos eletrólitos alcalinos convencionais (ARGUELLO; BECKER; PADILHA, 2022; SHIOKAWA et al., 2024; AMARAL et al., 2017; FIEGENBAUM et al., 2013). Embora os eletrodos de metais nobres (como a Platina) apresentem alta resistência à corrosão, o custo elevado e a disponibilidade limitada motivam pesquisas com alternativas (SHIOKAWA et al., 2024). Nesse contexto, utilizar TEA-PS.BF₄ em dispositivos como células de Hoffmann, juntamente com eletrodos de Platina ou Molibdênio, mostrou-se promissor para elevar a pureza do hidrogênio e otimizar a eficiência do processo (SANTOS; SEQUEIRA; FIGUEIREDO, 2013; FIEGENBAUM et al., 2013; ARGUELLO; BECKER; PADILHA, 2022; YUVARAJ; SANTHANARAJ, 2013; WAHYUMI et al., 2017). Em paralelo, métodos como a fotoeletroquímica, que combina foto cátodos e catalisadores à base de materiais abundantes, também despontam como rota complementar de produção de hidrogênio [MORALES-GUIO et al., 2014].

Outra opção atrativa é o LI tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄, na sigla em inglês para *1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate*) cuja alta estabilidade térmica e interação com óxidos metálicos (por exemplo, TiO₂) podem favorecer as reações eletroquímicas, possibilitando maior produção de H₂ (GLENN; JONES, 2004; BABUCCI et al., 2016; GÓES; PADILHA, SHAHBAZ; ZERDA; GOMES, 2023). Esses estudos reforçam a importância de explorar diferentes LIs em conjunto com metais e/ou ligas modificadas para alcançar um desempenho otimizado.

2 OBJETIVOS

O objetivo desta pesquisa é avaliar o desempenho de ligas metálicas alternativas à platina como eletrodos para a produção de hidrogênio em eletrólitos à base dos líquidos iônicos BMI.BF₄ e TEA-PS.BF₄.

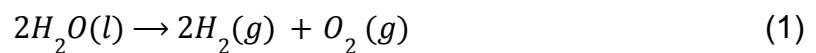
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar as propriedades eletroquímicas dos materiais dos eletrodos
- Medir a produção de hidrogênio de cada eletrodo em diferentes potenciais para identificar o sistema mais eficiente e eficaz em ambos os líquidos iônicos.
- Avaliar a densidade de corrente e a carga de cada eletrodo, correlacionando esses fatores com a eficiência na produção de hidrogênio e os requisitos energéticos.
- Examinar a estabilidade e a durabilidade dos materiais dos eletrodos ao longo de ciclos repetidos para determinar sua adequação à produção de hidrogênio em longo prazo.
- Comparar o desempenho dos materiais alternativos com o platina, utilizada como eletrodo de referência, para identificar alternativas escaláveis e de menor custo para a produção sustentável de hidrogênio.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 ELETRÓLISE DA ÁGUA

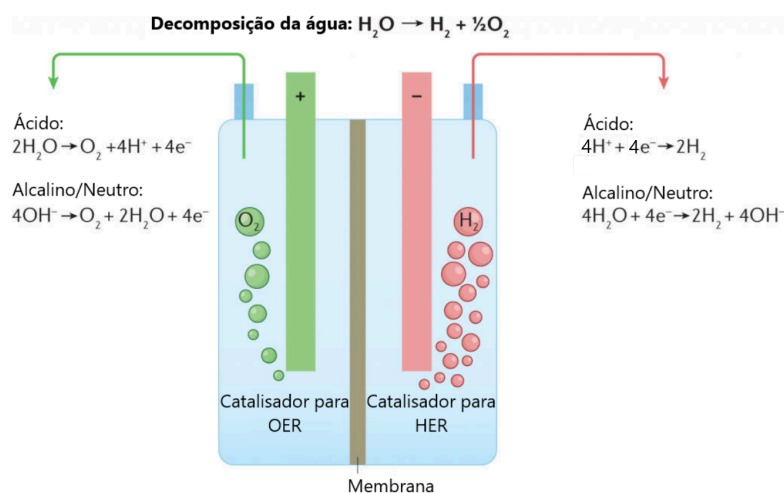
A eletrólise da água (Figura 1) é um processo em que a molécula de H_2O é decomposta nos gases hidrogênio (H_2) e oxigênio (O_2) pela aplicação de uma corrente elétrica. A reação global para reações em meios ácidos pode ser escrita como



Essa reação pode ser dividida em duas meias reações: a reação de oxidação da água (ou reação de evolução do oxigênio (OER, sigla em inglês para *oxygen evolution reaction*) e a reação HER. Dependendo da condição da reação, ela pode ser expressa de diferentes maneiras: em soluções ácidas, neutras ou básicas (BARD; FAULKNER, 2001).

Em condições padrão (298 K e 1 bar), a diferença de energia livre de Gibbs define o potencial mínimo termodinâmico para a eletrólise da água como sendo 1,23 V, em meio aquoso. No entanto, na prática, o valor real aplicado é maior devido a perdas relacionadas à sobretensão, à resistência interna do sistema e às limitações cinéticas. Essas perdas são críticas para a viabilidade econômica do processo e para a eficiência energética, pois aumentam o consumo de energia além do limiar termodinâmico (SMOLINKA, 2009).

Figura 1. Esquema de um sistema de eletrólise da água.



Fonte: (SHIH et al., 2022)

A sobretensão (η) representa a diferença entre o potencial termodinâmico e o potencial efetivamente aplicado para que a eletrólise ocorra. Ela está relacionada a diferentes tipos de perdas, como a sobretensão de ativação (devida às barreiras energéticas das reações na interface eletrodo-eletrólito), a sobretensão ôhmica (associada à resistência do eletrólito, dos contatos e do próprio material do eletrodo) e a sobretensão de concentração (decorrente da difusão limitada de espécies químicas). As reações de HER e OER têm mecanismos distintos e, por isso, apresentam diferentes contribuições para a sobretensão global (SMOLINKA, 2009).

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E ESTRUTURAL

A avaliação de novos materiais para eletrólise requer métodos de análise que identifiquem tanto a estrutura quanto o desempenho eletroquímico. Ferramentas como a microscopia eletrônica de varredura investigam, respectivamente, a morfologia e a composição química, enquanto técnicas como cronoamperometria, espectroscopia de impedância eletroquímica, curvas de Tafel e voltametria cíclica (VC) fornecem dados sobre estabilidade, cinética e mecanismos de reação. (REZA; ALI, 2007).

3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A MEV é uma técnica amplamente utilizada para caracterização de superfícies, pois utiliza um feixe de elétrons que interage com a amostra, fornecendo informações sobre topografia, morfologia e, em certos modos de operação, composição química. Na MEV, os elétrons secundários e/ou retroespalhados emitidos pela amostra são detectados, resultando em imagens com alta resolução que evidenciam detalhes estruturais impossíveis de serem observados em microscópios ópticos convencionais.

Neste trabalho, a MEV foi empregada para avaliar a morfologia dos eletrodos estudados, identificando características como porosidade e formação de camadas superficiais que podem afetar a eficiência de processos de adsorção ou reações eletroquímicas. Dessa forma, a técnica permite correlacionar a estrutura superficial do material às suas propriedades funcionais, servindo de suporte à análise dos resultados experimentais subsequentes.

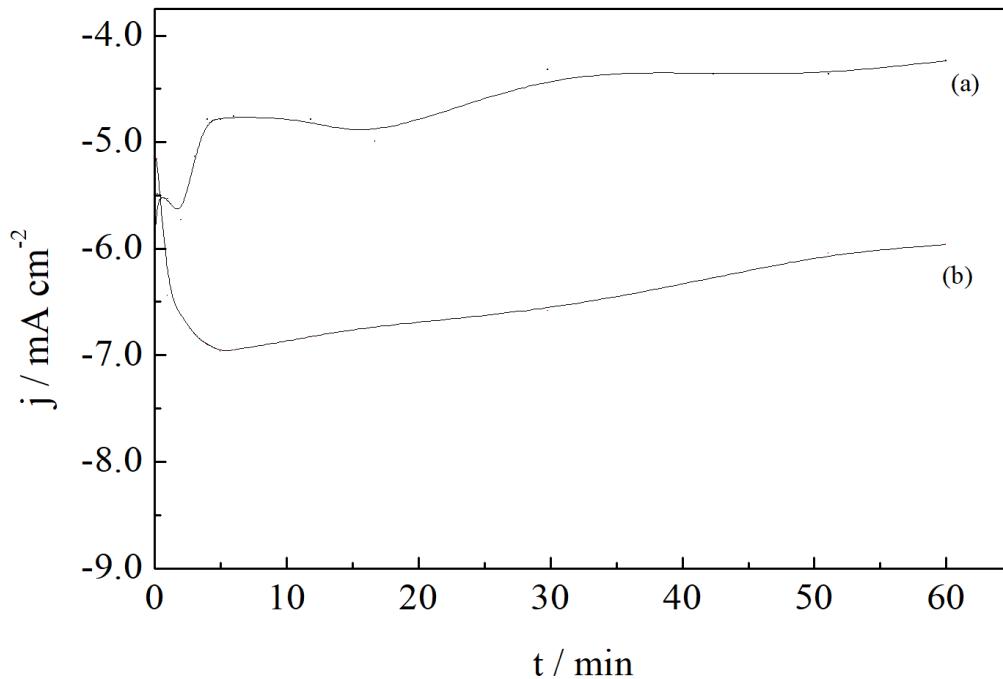
3.2.2 Cronoamperometria

A cronoamperometria é uma técnica eletroquímica na qual um potencial constante é aplicado ao eletrodo enquanto a corrente resultante é monitorada ao longo do tempo. Inicialmente, a corrente é alta devido à rápida transferência de carga e formação da dupla camada elétrica. Com o tempo, a corrente decai exponencialmente devido à limitação difusiva das espécies eletroativas até atingir um estado estacionário (MAROZZI; GENNERO; CHIALVO, 2013).

A Figura 2 mostra duas curvas de cronoamperometria realizadas em meio LI BMI.BF₄ e BMI.PF₆ (hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazol) que fornecem informações essenciais sobre a atividade catalítica. Inicialmente, observa-se uma variação maior na corrente catódica até os cinco minutos iniciais, resultado da ambientação do eletrodo no eletrólito. Em seguida, há uma tendência de estabilização da corrente. O tempo de estabilização pode revelar a eficiência do transporte de massa, enquanto oscilações ou quedas abruptas podem indicar a degradação do eletrodo. No caso da Figura 2, percebe-se que, no decorrer do experimento, o valor da corrente catódica diminuiu gradualmente até o final da análise. Isso possivelmente ocorreu devido à baixa concentração de água no LI que é viscoso, tendo em vista que o processo é puramente difusivo ou influenciado por adsorção/migração de íons.

Na HER, a cronoamperometria permite avaliar a eficiência e estabilidade dos eletrodos, sendo essencial para identificar materiais viáveis para eletrólise da água. A eficiência é definida como a razão entre a carga real e a carga teórica, obtidas, respectivamente, pela equação dos gases ideais, considerando-se o volume dos gases produzidos e medidos na célula de Hoffmann e pela integração da curva da cronoamperometria.

Figura 2. Cronoamperograma realizado com um eletrodo de platina a -1,7 V (EQRPt) em soluções dos LIs BMI.PF₆ (a) e BMI.BF₄ (b), ambos com 1,0 vol.% em água.



Fonte: (BOTTON, J. P, 2007)

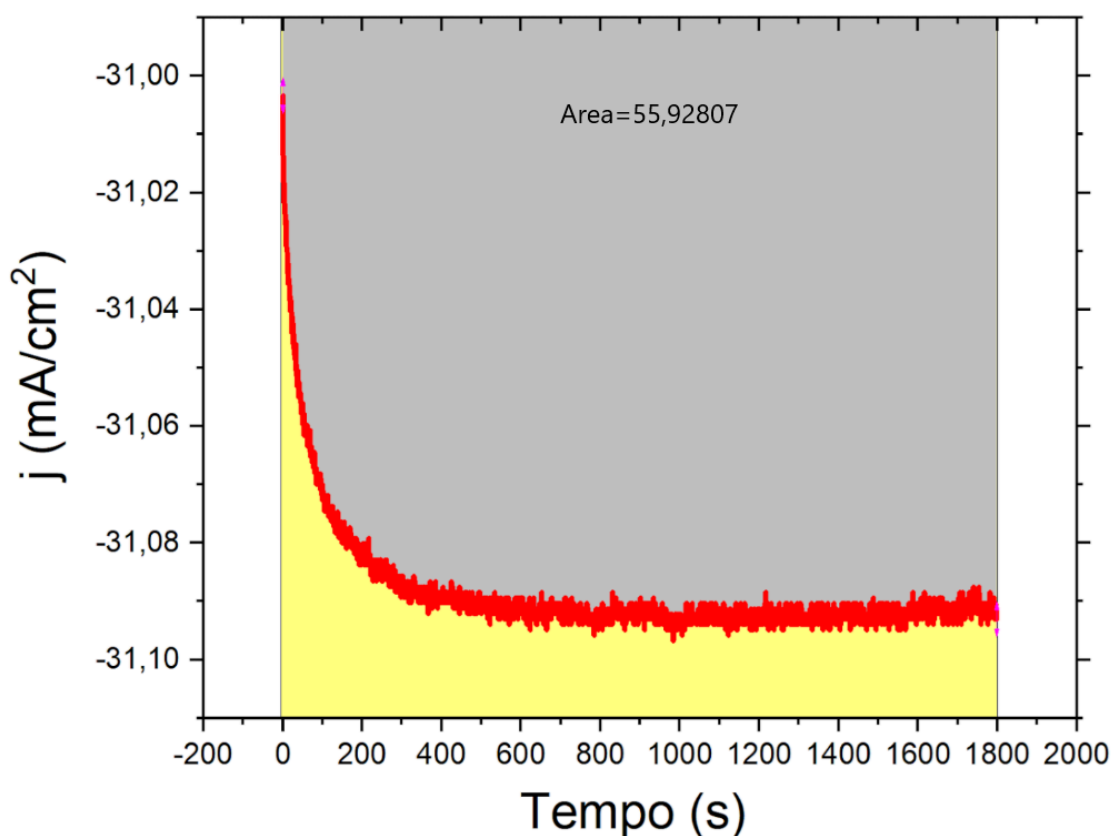
O gráfico da cronoamperometria resultante geralmente apresenta um valor de corrente que varia até a estabilização do sistema devido ao carregamento da dupla camada, atingindo uma fase estacionária em que a corrente se estabiliza, indicando a atividade sustentada do catalisador. Porém, em experimentos, como a HER a produção de gás pode ser intensa e ocorrem fenômenos como a permanência momentânea da bolha de gás na superfície do eletrodo. Portanto, os valores de corrente no cronoamperograma podem variar periodicamente (ARGUELLO; BECKER; PADILHA, 2022). Medidas de longo prazo com corrente constante revelam a durabilidade do catalisador. Uma elevada corrente catódica indica estabilidade e um bom desempenho, enquanto uma corrente catódica decrescente sugere degradação no sistema (MAROZZI; GENNERO; CHIALVO, 2013), o que pode ser confirmado com outros parâmetros, como carga, volume de gás produzido e observação visual no eletrodo.

A partir dessa curva de cronoamperometria, é possível extrair diversos parâmetros eletroquímicos relevantes. O perfil de corrente versus tempo, que mostra como a corrente varia ao longo do tempo. A corrente em estado estacionário reflete a atividade do catalisador após a estabilização da reação. A densidade de corrente

normaliza a corrente pela área do eletrodo (mA/cm^2), permitindo a comparação do desempenho de diferentes catalisadores. A estabilidade do catalisador é avaliada, por sua vez, pela variação da corrente ao longo de períodos prolongados.

A integração da curva da cronoamperometria (Figura 3) resulta na área destacada em cinza, cujo valor corresponde à carga elétrica transferida em Coulombs (C/cm^2). Essa carga pode ser correlacionada com o volume teórico de hidrogênio produzido durante o processo de eletrólise. Ou seja, corresponde à quantidade de carga gasta durante o processo de eletrólise, a qual, utilizando a fórmula 4 (Subsecção 4.1) possibilita o cálculo do volume teórico de hidrogênio. Portanto, esse valor é importante para os cálculos de eficiência do sistema.

Figura 3. Cronoamperograma apresentando uma curva de corrente resultante (cor vermelha) em função do tempo de aplicação de um determinado potencial com a área do gráfico em cinza obtida a partir da integralização da curva.

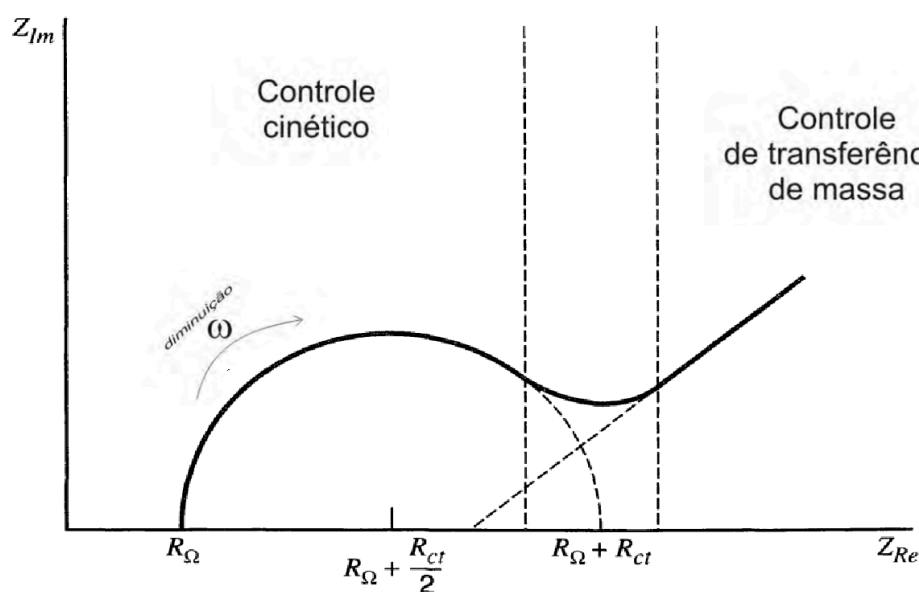


Fonte: o autor, 2025

3.2.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A EIE mede a resposta do sistema a uma pequena perturbação alternada em diferentes frequências, possibilitando a extração de parâmetros como a resistência de transferência de carga, a capacitância de dupla camada e a resistência ôhmica. Essas informações são essenciais para modelar o comportamento do eletrodo e do eletrólito, possibilitando compreender quais etapas do processo são limitantes e onde ocorrem as principais perdas de eficiência, sejam elas cinéticas ou resistivas. Na análise dos dados, é comum utilizar o diagrama de Nyquist, mostrada na Figura 4, que estabelece a relação entre a impedância imaginária (Z_{im} ou Z'') e a impedância real (Z_{re} ou Z'), permitindo identificar diferentes processos de transporte de carga e difusão no sistema eletroquímico. O parâmetro (R_{Ω}) representa a resistência ôhmica da solução eletrolítica, incluindo contribuições da resistência do eletrólito e das conexões elétricas. O segundo parâmetro, (R_{ct}) é a resistência de transferência de carga, associada à dificuldade na passagem de elétrons na interface eletrodo-eletrólito; seu valor é inversamente proporcional à eficiência do eletrocatalisador. O ponto $(R_{\Omega}+R_{ct}/2)$ marca a posição média do semicírculo no gráfico, enquanto $(R_{\Omega}+R_{ct})$ corresponde à soma da resistência ôhmica e da resistência de transferência de carga, representando o ponto onde o semicírculo toca o eixo Z_{re} (REZA; ALI, 2007).

Figura 4. Representação esquemática do gráfico de Nyquist para sistema eletroquímico.

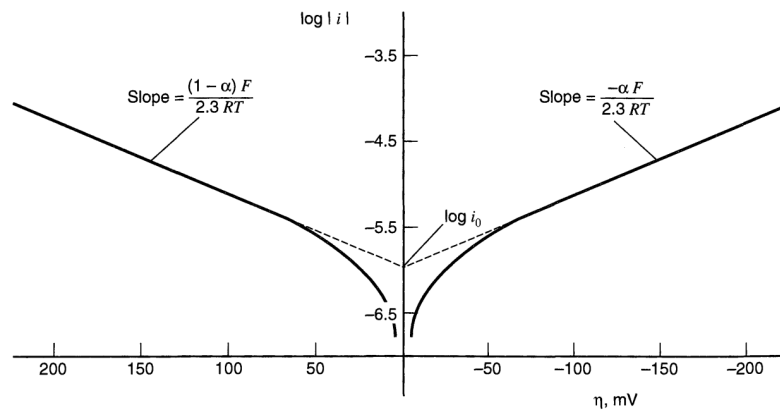


Fonte: adaptado de (BARD; FAULKNER, 2001).

3.2.4 Curvas de tafel

As curvas de Tafel são amplamente utilizadas para analisar a cinética das reações eletroquímicas, como a HER e a OER. Elas representam a relação entre o potencial aplicado e o logaritmo da densidade de corrente, permitindo derivar parâmetros fundamentais para avaliar a eficiência de eletrodos e catalisadores. A (Figura 5) apresenta um exemplo de curva de Tafel obtida experimentalmente. Onde α é o coeficiente de transferência de carga, um valor adimensional entre 0 e 1 que representa a fração da barreira de energia superada pela transferência eletrônica, F é a constante de Faraday que representa a carga por mol de elétrons, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta em Kelvin. Nela, o eixo horizontal representa o potencial aplicado, enquanto o eixo vertical mostra o logaritmo da densidade de corrente. As regiões anódica e catódica são ajustadas por equações lineares, cujas inclinações representam os valores de b_a e b_c . A interseção das retas pode ser usada para estimar a densidade de corrente de troca j_0 , enquanto a inclinação de cada ramo revela o controle cinético da reação. b_a representa a inclinação da região anódica da curva de Tafel e descreve como a densidade de corrente varia com o aumento do potencial na direção positiva (oxidação), enquanto b_c representa a inclinação da região catódica e indica como a densidade de corrente muda à medida que o potencial se reduz na direção negativa (redução). Ambos os parâmetros são expressos em mV/década, o que significa que indicam a variação do potencial necessária para que a densidade de corrente mude em uma ordem de grandeza. A densidade de corrente de troca j_0 é um dos parâmetros mais importantes na caracterização da cinética de uma reação eletroquímica, pois representa a densidade de corrente na qual as velocidades das reações de oxidação e redução são iguais em um eletrodo quando este está em equilíbrio, ou seja, sem uma polarização externa aplicada. Esses valores são essenciais na caracterização de processos eletroquímicos, como corrosão, eletrodeposição e reações catalíticas em células a combustível e eletrolisadores (REZA; ALI, 2007).

Figura 5. Curva de Tafel que relaciona o potencial aplicado ao logaritmo da densidade de corrente.

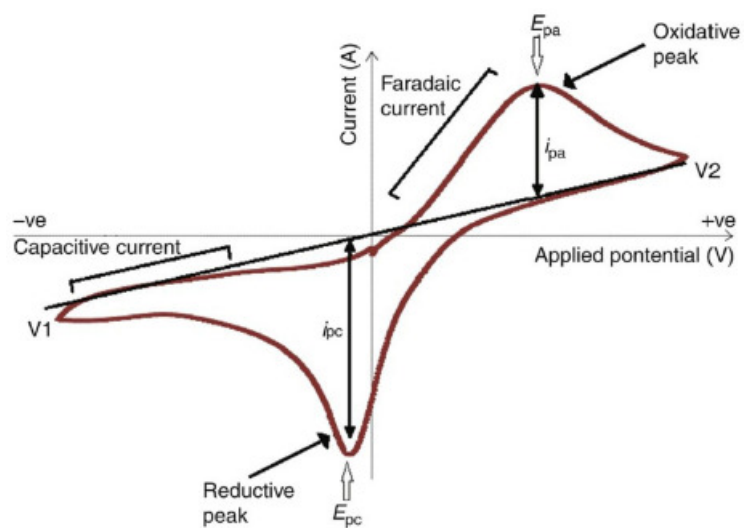


Fonte: (BARD; FAULKNER, 2001)

3.2.5 Voltametria cíclica (VC)

A VC é uma técnica eletroquímica amplamente utilizada para investigar processos redox e a atividade catalítica de eletrodos. Nesse método, o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho é varrido ciclicamente entre dois valores-limite em uma faixa de potencial pré-definida, enquanto a corrente resultante é registrada em função do potencial. A velocidade de varredura define a taxa de alteração do potencial e influencia diretamente a cinética da reação observada (REZA; ALI, 2007).

Figura 6. Curva de voltametria cíclica mostrando os picos oxidativo e redutivo, ilustrando os processos faradaicos e capacitivos em função do potencial aplicado.



Fonte: (CLIMENT; FELIU, 2018)

A Figura 6 representa uma VC, na qual a corrente elétrica é registrada em função do potencial aplicado. Essa técnica permite a observação de processos redox no eletrodo, possibilitando a identificação de picos característicos de oxidação e redução. O pico oxidativo, associado aos parâmetros E_{pa} e i_{pa} , ocorre quando a espécie redox perde elétrons (oxidação). O potencial de pico anódico E_{pa} representa o potencial no qual a oxidação atinge sua máxima intensidade, enquanto a corrente de pico anódico i_{pa} indica a magnitude da corrente gerada pela reação de oxidação. Da mesma forma, o pico redutivo, caracterizado por E_{pc} e i_{pc} , ocorre quando a espécie reduzida ganha elétrons (redução). O potencial de pico catódico E_{pc} indica o potencial no qual a reação de redução é mais intensa, e a corrente de pico catódico i_{pc} mede a intensidade dessa reação. Além disso, o gráfico diferencia a corrente faradaica, associada diretamente à reação eletroquímica, da corrente capacitiva, relacionada ao acúmulo de carga na interface eletrodo-eletrólito. A separação entre E_{pa} e E_{pc} fornece informações sobre a reversibilidade da reação eletroquímica, enquanto a análise das correntes de pico permite avaliar a atividade catalítica e a eficiência dos eletrodos na promoção das reações de interesse (CLIMENT; FELIU, 2018).

3.3 USO DE LÍQUIDOS IÔNICOS EM ELETRÓLISE DE ÁGUA

Os Líquidos Iônicos (LIs) são sais orgânicos que permanecem no estado líquido à temperatura ambiente, compostos principalmente por cátions e ânions, o que permite uma ampla variedade de combinações estruturais. Para serem classificados como líquidos iônicos, esses compostos devem apresentar propriedades específicas, como baixa volatilidade, alta estabilidade térmica e ampla janela eletroquímica, o que os torna atrativos como eletrólitos alternativos aos alcalinos ou ácidos convencionais. Além disso, os LIs podem manter elevada condutividade iônica em diversas faixas de temperatura, reduzir perdas por evaporação e minimizar processos corrosivos nos eletrodos, evitando a formação de hidretos (ARMAND et al., 2009). Essa combinação de vantagens contribui para uma maior durabilidade do processo de eletrólise da água, facilitando a adoção de materiais menos onerosos ou mais abundantes que os metais nobres para a eletrólise homogênea reversa (DE SOUZA et al., 2007).

As vantagens dos LIs na eletrólise da água (subseção 3.1) se manifestam principalmente na síntese de eletrocatalisadores altamente eficientes, pois permitem o

controle do tamanho das partículas, da exposição dos sítios ativos e das estruturas eletrônicas por meio do microambiente interfacial. Além disso, os LIs podem atuar como ligantes e eletrólitos, promovendo uma transferência mais rápida de íons e um transporte de massa mais eficiente durante o processo de eletrólise.

3.3.1 Propriedades gerais dos LIs

Os LIs, compostos exclusivamente por íons, permanecem em estado líquido a temperaturas próximas ou inferiores a 100 °C. Eles apresentam forte interação eletrostática interna, o que lhes confere alta estabilidade química e seletividade reacional. Sua baixa pressão de vapor reduz riscos ambientais e perdas do eletrólito, enquanto sua flexibilidade estrutural permite sintetizar LIs com propriedades específicas, como maior condutividade ou estabilidade frente a potenciais elevados (DE SOUZA et al., 2007). Essas características os tornam promissores em diversas aplicações, como eletrólitos para baterias de íons de lítio, supercapacitores e células a combustível, pois melhoram a estabilidade térmica e a eficiência eletroquímica (MACFARLANE et al., 2016). Também são empregados na estabilização de proteínas e enzimas para aplicações médicas (MONIRUZZAMAN et al., 2010). Essas vantagens posicionam os LIs como alternativas inovadoras para tecnologias emergentes e sustentáveis.

3.3.2 Líquido iônico TEA-PS.BF₄

O TEA.PS BF₄ é um LI estudado para reduzir a sobretensão de ativação, o consumo de energia e os problemas de degradação típicos de eletrólitos alcalinos. Ele também possibilita o uso de eletrodos de Platina ou Molibdênio em sistemas de produção de H₂ por eletrólise da água, aumentando a pureza do gás obtido. Estudos indicam que o TEA-PS.BF₄ pode mitigar o acúmulo de hidretos metálicos e a passivação superficial, melhorando a continuidade do processo e prolongando a vida útil dos catalisadores utilizados no sistema de eletrólise (ARGUELLO; BECKER; PADILHA, 2022).

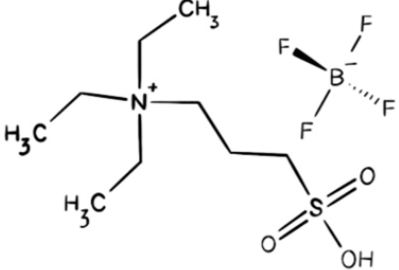
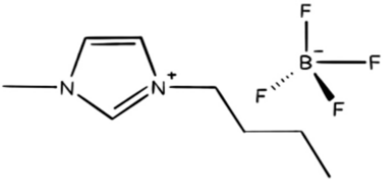
3.3.3 Líquido iônico BMI.BF₄

O BMI.BF₄ se destaca por sua elevada estabilidade térmica e forte interação com óxidos metálicos. Essas características favorecem a adsorção de espécies reativas na interface eletrodo-eletrólito, possibilitando uma maior taxa de reação e uma menor formação de subprodutos indesejados. Além disso, essa estabilidade térmica amplia a

janela operacional, permitindo trabalhar em faixas de temperatura mais altas, onde a cinética de reação costuma ser mais favorável (DE SOUZA et al., 2007).

Na Tabela 1, são apresentadas as propriedades físico-químicas e eletroquímicas dos líquidos iônicos TEA-PS.BF₄ e BMI.BF₄, utilizados como eletrólitos nas análises eletroquímicas. Os dados incluem condutância específica, densidade, viscosidade e limites anódicos e catódicos, parâmetros fundamentais para a compreensão do comportamento desses eletrólitos na HER. Observa-se que o BMI.BF₄ possui maior condutividade e uma janela eletroquímica mais ampla em comparação com o TEA-PS.BF₄, o que pode impactar a eficiência e estabilidade dos processos eletroquímicos.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas e eletroquímicas dos líquidos iônicos TEA-PS.BF₄ e BMI.BF₄.

Característica	TEA-PS.BF ₄	BMI.BF ₄
Estrutura		
Janela eletroquímica (V)	N.D	4,3
Condutância específica (S.m ⁻¹)	2,42	5,77
Densidade 10 ⁻³ (kg.m ⁻³)	1,07	1,1711
Limite anódico (V)	N.D	2,5 vs Ag/Ag ⁺
Limite Catódico (V)	-3,6 vs Pt	-1,8 vs Ag/Ag ⁺
Índice refrativo	N.D	1,4626
Viscosidade (cP)	3,05	0,0233
Tensão superficial (mN.m ⁻¹)	N.D	45,74

Fonte: (CLAROS, 2022)

Neste trabalho, os líquidos iônicos utilizados foram preparados em nosso grupo de pesquisa (Grupo Interdisciplinar em Materiais Avançados e Funcionais (GRIMAF)). Estudos anteriores realizados pelo grupo demonstraram a viabilidade desses líquidos iônicos em diferentes contextos, avaliando sua estabilidade, condutividade e desempenho como eletrólitos alternativos em processos eletroquímicos (DE SOUZA et al., 2007; ARGUELLO; BECKER; PADILHA, 2022).

4. METODOLOGIA

A seguir, é apresentada a metodologia empregada no estudo, organizada em cinco seções correspondentes às principais técnicas de análise utilizadas. Cada técnica foi aplicada de maneira sistemática para avaliar o desempenho eletroquímico dos diferentes materiais e eletrólitos. A síntese do líquido iônico TEA-PS.BF₄ foi baseada na literatura existente (FIEGENBAUM et al., 2013), a síntese do líquido iônico BMI.BF₄ foi preparado utilizando os métodos descritos em DE SOUZA et al. (2007).

Para a realização dos estudos eletroquímicos, utilizou-se um potenciostato AUTOLAB (modelo PGSTAT302N) com o software NOVA para aquisição e análise dos dados experimentais. Todos os ensaios foram repetidos um total de três vezes para assegurar a reprodutibilidade dos resultados, sob condições de pressão atmosférica ambiente. A temperatura do sistema foi medida a cada experimento e utilizada nos cálculos de eficiência.

4.1 CRONOAMPEROMETRIA

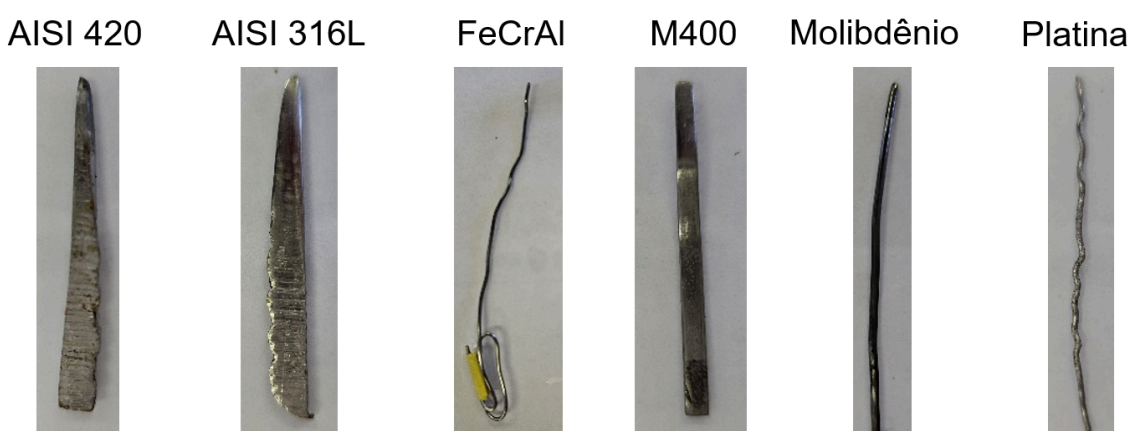
A cronoamperometria foi conduzida em uma célula de Hoffmann, o que permitiu estimar a geração de gases, como hidrogênio e oxigênio, produzidos no processo eletroquímico. Basicamente, o sistema é composto por três eletrodos: o ânodo, que funciona como contra-eletródo (geralmente, Platina); um eletrodo de referência quase-referência; e o cátodo, que é o eletrodo de trabalho. Neste estudo, os eletrodos de trabalho utilizados (Figura 7) foram FeCrAl, M400 (também conhecido como Monel 400), AISI 316L (Low carbon), Molibdênio e AISI 420, além da platina, que foi empregada como referência para comparação de desempenho. Antes dos experimentos, todos os eletrodos foram lixados com lixa de 2000 para garantir uniformidade superficial e remover contaminantes. Ressalta-se que a sigla AISI refere-se ao American Iron and Steel Institute, instituição responsável pela padronização das ligas metálicas utilizadas na indústria siderúrgica.

Em todas as medições, aplicaram-se potenciais de -1,3, -1,5, -1,7, -1,9 e -2,0 V, mantendo-se cada ensaio por 1.800 segundos (30 minutos). Os experimentos foram repetidos três vezes para cada potencial e eletrodo, visando garantir a reprodutibilidade dos resultados e posteriormente calculada a média dos resultados. A escolha da janela

eletroquímica entre -1,3 e -2,0 V foi feita para equilibrar eficiência, estabilidade dos eletrodos e limitações experimentais. Potenciais mais negativos, como -3,0 V, poderiam aumentar a produção de hidrogênio, mas também acelerariam a degradação dos eletrodos, favoreceriam reações colaterais, formação excessiva de bolhas e até decomposição do eletrólito, especialmente em líquidos iônicos como TEA-PS.BF₄ e BMI.BF₄, que possuem uma janela de estabilidade limitada. Além disso, a sobretensão da HER impõe um limite prático: aumentar ainda mais o potencial não resulta em ganhos proporcionais na produção de hidrogênio, mas apenas em maior consumo energético. Por outro lado, potenciais menores, inferiores a -1,3 V, não foram estudados, pois a HER pode não ser suficientemente eficiente, resultando em quantidades pouco significativas de hidrogênio dentro do tempo experimental. Dessa forma, a faixa de -1,3 a -2,0 V foi definida para garantir um equilíbrio entre alta produção de hidrogênio, eficiência energética e preservação da integridade dos eletrodos e do eletrólito.

Durante o ensaio foi registrada a corrente (I) para que, posteriormente, fosse possível calcular a densidade de corrente (j) ao longo do tempo, bem como os volumes dos gases hidrogênio e oxigênio gerados, o que o cálculo da carga teórica, da carga real e da eficiência de conversão. Este procedimento foi seguido para ambos os líquidos iônicos (TEA-PS.BF₄ e BMI-BF₄) na concentração de 0,1 mol L⁻¹, utilizados como eletrólitos no processo eletroquímico.

Figura 7. Imagens dos materiais utilizados como eletrodos de trabalho na eletrólise da água em meio líquido iônico.



Fonte: o autor, 2025.

Tabela 2 Composição química das ligas metálicas avaliadas neste trabalho

Grupo	Eletrodos	Composição (%)											
		Pt	C	Cr	Ni	Mo	Ti	Cu	Mn	Fe	Co	Al	Si
Ferrosas	Fe,Cr,Al**	-	-	20	-	-	-	-	0,5	70	-	5	1
Refratárias	Molibdênio	-	-	-	-	99,9	-	-	-	-	-	-	-
Martensítica	AISI 420*	-	0,2	13	-	-	-	-	1,5	-	-	-	1
Austenítica	AISI 316L*	-	0,03	17	12	2	-	-	2	-	-	-	1
Níquel-Cobre	M400	-	-	-	65	-	0,2	31	0,35	2,5	0,1	2	-
Nobre	Platina	99,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

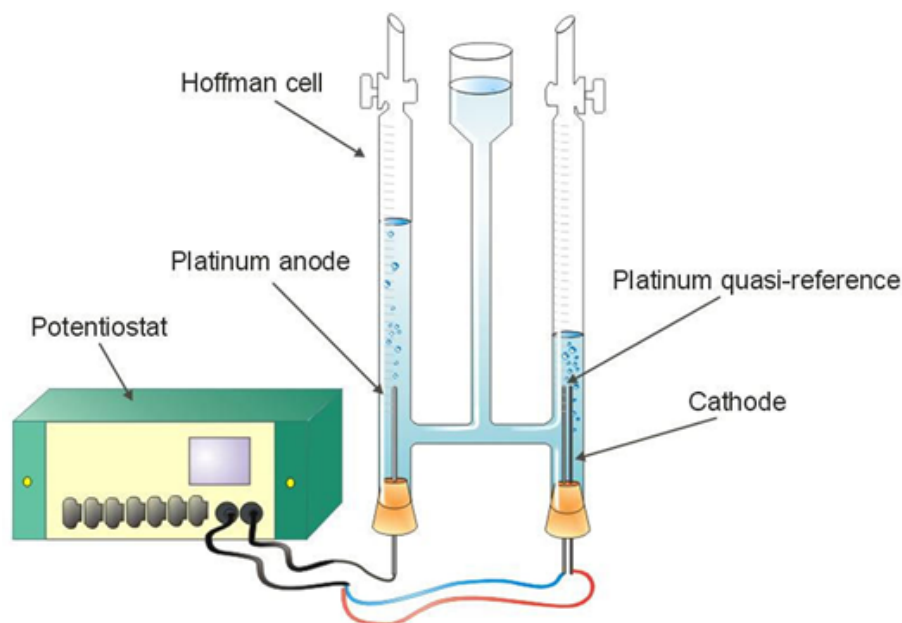
Fontes: Multialloy metais e ligas especiais Ltda
 AGST Draht & Biegetechnik*
 Auremo**

A composição química dessas ligas pode apresentar variações dentro de faixas específicas, dependendo da rota metalúrgica e do fabricante. A Tabela 2 apresenta a composição aproximada desses materiais com base em dados da literatura e informações repassadas pelo fornecedor.

O FeCrAl é uma liga ferrosa que contém cromo, ferro e alumínio, conhecida por sua resistência à oxidação e à corrosão em altas temperaturas. O M400 pertence à família das ligas de níquel-cobre e é amplamente utilizado devido à sua alta resistência à corrosão em meios agressivos. O AISI 316L é um aço inoxidável austenítico que contém molibdênio, melhorando sua resistência à corrosão em meios salinos e ácidos. Já o AISI 420 é um aço inoxidável martensítico, com maior teor de cromo, o que lhe confere elevada dureza e resistência ao desgaste. O molibdênio, um metal refratário, se destaca por sua elevada estabilidade térmica e resistência mecânica. Por fim, a platina, um metal nobre, é amplamente empregada utilizada devido à sua excelente estabilidade eletroquímica e alta atividade catalítica na reação de evolução do hidrogênio.

A variação na composição dessas ligas pode influenciar significativamente suas propriedades eletroquímicas, como resistência à corrosão, condutividade elétrica e eficiência catalítica para a produção de hidrogênio. Dessa forma, a caracterização detalhada desses eletrodos é essencial para a compreensão de seu desempenho na eletrólise da água.

Figura 8. Sistema de eletrólise da água utilizando uma célula de Hoffman conectada a um potenciostato/galvanostato.



Fonte: (BOTTON, J. P, 2007)

A célula de Hoffman (Figura 8) é um dispositivo utilizado para a eletrólise da água, que permite a decomposição da molécula de H_2O em H_2 e O_2 pela aplicação de uma corrente elétrica. Sua estrutura é composta por três tubos interligados, sendo os laterais graduados para medir a produção de gases. Ela também contém eletrodos, como o ânodo (eletrodo positivo, geralmente de platina), o cátodo (eletrodo negativo) e um eletrodo de quase-referência, conectados a um potenciostato que controla a diferença de potencial aplicada. O potencial é aplicado entre os eletrodos, promovendo a redução de íons H^+ ou moléculas de água no cátodo, resultando na formação de H_2 , enquanto no ânodo ocorre a oxidação da água ou íons hidróxido, liberando O_2 . A adição de eletrólitos à solução eletroquímica aumenta sua condutividade, reduzindo as perdas ôhmicas e, conseqüentemente, elevando a eficiência do processo. A formação de bolhas gasosas nos eletrodos também exerce influência sobre o desempenho da reação. Quando permanecem aderidas à superfície do eletrodo por longos períodos, podem diminuir a área ativa disponível, prejudicando a transferência de carga. Por outro lado, a liberação dessas bolhas promove uma agitação natural da solução na interface eletrodo/eletrólito, favorecendo o transporte de espécies reativas até a superfície eletroquímica e, assim, contribuindo positivamente para a eficiência global do sistema.

Neste contexto, o hidrogênio e o oxigênio foram quantificados diretamente a partir da célula de Hoffmann. A corrente elétrica foi determinada por meio da análise da cronoamperometria, considerando a curva em que apresenta estabilidade. A densidade de corrente (J , mA/cm²) foi calculada como a razão entre a corrente elétrica e a área do eletrodo, conforme descrito pela equação

$$j = \frac{I}{A} \quad (2)$$

na qual I é a corrente elétrica (em miliamperes, mA), A é a área da seção do eletrodo em contato com o eletrólito (em cm²).

Para determinar a carga gerada ou consumida em um experimento de cronoamperometria, integra-se a corrente (I) em função do tempo (t) ao longo do período analisado. Essencialmente, a partir da área de integração obtém-se a carga “teórica” desde:

$$Q_{teórica} = \int_0^{t_{final}} I(t) dt \quad (3)$$

A determinação da carga real associada à geração de hidrogênio é feita por meio do número de mols produzidos, calculado a partir da equação dos gases ideais, quando feita a leitura do volume de H₂ produzido.

$$PV = nRT \quad (4)$$

No qual P é a pressão do sistema (1 atm), V é o volume de gás hidrogênio gerado, R é a constante universal dos gases ideais, e T é a temperatura em kelvins. Isolando-se n obtém-se:

$$n = \frac{PV}{RT} \quad (5)$$

Uma vez conhecidos os mols de H₂ (n), pode-se relacioná-los à carga (Q) necessária ou liberada no processo eletroquímico. Para a reação de evolução de hidrogênio, cada mol de H₂ resulta do consumo de 2 mols de elétrons, portanto, a carga real total é dada por:

$$Q_{real} = n z F \quad (6)$$

Em que z é o número de elétrons envolvidos na reação por mol de gás (no caso, $z = 2$) e F é a constante de Faraday ($9,64853399(24) \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$). Dessa forma, combinando a equação dos gases ideais com a relação carga-mols de elétrons, é possível estimar a quantidade de carga que, idealmente, deveria ser fornecida (ou consumida) para gerar o volume de hidrogênio medido, constituindo assim a carga real.

A eficiência pode ser expressa como:

$$\varepsilon = \frac{Q_{real}}{Q_{teórica}} \times 100\% \quad (7)$$

4.2 CURVAS DE TAFEL

Após a realização das cronoamperometrias, foram obtidas as curvas de Tafel nas mesmas condições e na mesma configuração do voltâmetro de Hoffmann, mantendo-se a utilização de cada eletrodo (Platina, FeCrAl, M400, AISI 316L, Molibdênio e AISI 420) e o eletrodo de referência e o contraeletrodo de Platina. O potencial foi varrido a uma taxa de 10 mV/s, possibilitando a análise detalhada, no software NOVA, da relação entre o logaritmo da densidade de corrente ($\log j$) e o potencial aplicado (E). Esses dados permitem determinar parâmetros cinéticos fundamentais, como a inclinação de Tafel, a densidade de corrente de troca (j_0), a inclinação catódica (b_c) e o potencial relativo, geralmente reportado em relação à platina (EQRPt).

Além disso, o potencial de corrosão (E_{corr}) é obtido como o ponto de interseção entre as extrapolações das regiões lineares das curvas anódica e catódica da curva de Tafel, correspondendo ao potencial em que a corrente líquida é zero. Esse valor reflete o equilíbrio entre os processos de oxidação e redução no sistema e tende a ser muito próximo ao potencial de circuito aberto, que é previamente estabilizado antes da varredura.

4.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA E ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Para as análises de VC e EIE, empregou-se uma configuração similar ilustrada na Figura 8, realizando as medições de forma sequencial. Porém, com a remoção do contraeletrodo convencional. Dessa forma, o eletrodo de referência (Platina) passou a atuar simultaneamente como referência e como contraeletrodo, caracterizando um sistema de dois eletrodos

Primeiramente, foram feitos três ciclos de voltametria cíclicas (antes da EIE), para as velocidades 300, 200, 50, 25 e 10 mV/s, seguidas da aquisição do espectro de impedância. Em cada VC, o potencial foi varrido de -2,0 até 1,0 V. Os parâmetros da EIE, foram uma frequência inicial de 1×10^5 Hz e frequência final de 0,01 Hz, aplicando-se uma amplitude de 0,02 VRMS e em diferentes potenciais, começando com potencial de -1,0, -1,2, -1.5, -1.7 e -2,0 V.

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A caracterização por MEV foi conduzida nos eletrodos tanto antes quanto depois dos ensaios de produção de hidrogênio. O objetivo principal foi verificar possíveis alterações morfológicas na superfície, avaliando a corrosão, a formação de depósitos ou modificações estruturais decorrentes dos testes eletroquímicos. Além de fornecer dados comparativos entre o estado inicial e a condição pós-ensaio, essa análise auxilia na determinação da viabilidade do eletrodo para uso em longo prazo na produção de hidrogênio, ao evidenciar possíveis degradações significativas na morfologia superficial que comprometam o desempenho.

As micrografias foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura equipado com um detector de elétrons secundários (SE), operando com uma tensão de aceleração de 10 kV. Os eletrodos foram preparados com limpeza prévia e polimento, garantindo a remoção de contaminantes superficiais. A magnificação utilizada foi de 10.000x, permitindo a observação de detalhes estruturais significativos sem perder a visão geral da superfície.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

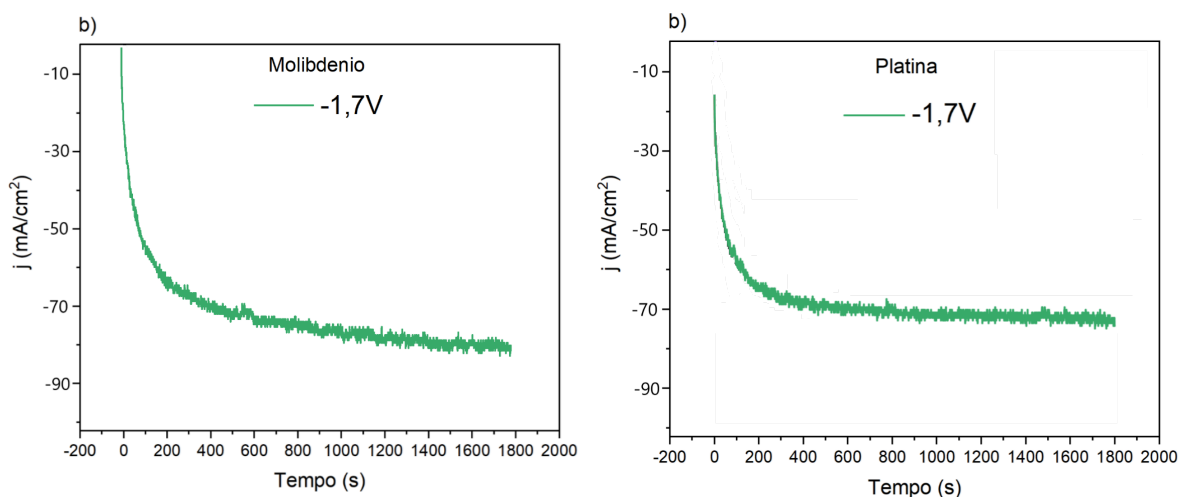
Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das análises realizadas com os diferentes eletrodos em ambos os LIs (TEA-PS.BF₄ e BMI.BF₄). Serão avaliadas as propriedades eletroquímicas e morfológicas dos materiais, bem como seu desempenho na geração de hidrogênio. Desta forma, será possível comparar os eletrodos testados e identificar os fatores que influenciam a eficiência e a durabilidade do processo.

5.1 LÍQUIDO IÔNICO TEA-PS.BF₄

5.1.1 Cronoamperometria em TEA-PS.BF₄

Na Figura 9, são apresentadas as cronoamperometrias obtidas para o eletrodo de Molibdênio, selecionado por apresentar o melhor desempenho em termos de produção de hidrogênio, em comparação com a Platina, em diferentes potenciais.

Figura 9. Cronoamperograma realizado com eletrodo de trabalho de (a) Molibdênio e (b) Platina a -1,7 V (EQRPt) em solução do LI TEA-PS.BF₄ 0,1 mol/L em água.



Fonte: o autor, 2025

Os perfis dos cronoamperogramas apresentados na Figura 9 são semelhantes, independentemente do eletrodo de trabalho utilizado. A diferença consiste nos valores de corrente catódica, sendo que, com Mo, o valor é superior, e a tendência demonstrada ao completar o tempo de 1 h foi de continuidade do aumento. Com o eletrodo de Pt, a partir de 600 s, a tendência da corrente permaneceu constante. A curva apresentada tem uma

forma de ruído, não sendo uma linha contínua, decorrente do processo de formação da bolha de H_2 que “bloqueia” a superfície do eletrodo, diminuindo o valor da corrente. Ao se desprender, libera a área para a transferência de elétrons e, conseqüentemente, a corrente aumenta. No caso dos dois eletrodos o processo de formação da bolha e seu desprendimento é rápido, o que não compromete o cálculo do valor da área da curva.

A Tabela 3 apresenta os resultados de cronoamperometria no LI TEA-PS.BF₄ dos eletrodos estudados e analisados. Ressalta-se que cada eletrodo possui uma área geométrica diferente, portanto, foi necessário normalizar a quantidade de hidrogênio produzido em relação à área do eletrodo imerso no eletrólito, resultando em um valor de mL de H_2 produzido por cm^2 . Esse procedimento permite uma comparação mais linear entre os eletrodos, pois atenua o efeito do tamanho da área de contato com o eletrólito e evidencia o desempenho intrínseco de cada material. Neste trabalho a partir da cronoamperometria foi possível extrair (em valores médios): o volume de hidrogênio (Vol H_2), densidade de corrente (j), a carga real e a eficiência (ϵ) do processo. Esses valores foram obtidos a partir de três repetições dos experimentos.

Vale ressaltar que a ϵ é obtida a partir da relação entre a carga real (calculada em função do volume de hidrogênio produzido durante o experimento) e a carga teórica (corresponde à quantidade de carga obtida pela integral da curva do cronoamperograma), considerando a temperatura entre 21 e 24 °C no momento das medidas. É importante ressaltar que o valor da temperatura foi registrado a cada experimento, e esse utilizado nos cálculos realizados. As médias dos valores de ϵ ficaram entre 90,73% (para -1,7 V para M400) e 99,39% (máximo, para -1,5 V para Platina), indicando que a eficiência ficou acima de 90%, independente do eletrodo. Porém, o processo de produção do gás hidrogênio requer estabilidade e durabilidade (não sendo objeto de análise direta deste trabalho) no processo de conversão, fatores que podem comprometer a vida útil do eletrodo.

Valores de eficiência abaixo de 100% indicam que uma parte da carga aplicada não foi convertida em hidrogênio, possivelmente devido a perdas por reações paralelas na superfície do eletrodo, efeitos de bolhas gasosas e outros processos que consomem a carga e reduzem a eficiência do sistema (WANG et al., 2020). Em particular valores superiores a 95% foram registrados para alguns eletrodos, o que pode indicar uma conversão mais favorável da carga aplicada em hidrogênio, com menores perdas associadas a processos colaterais. Esse limite de 95% foi adotado com base nos resultados experimentais obtidos e em comparações com estudos da literatura (WANG et

al., 2020), nos quais valores próximos a esse são frequentemente associados a processos eletroquímicos altamente eficientes para a HER. Na tabela 3, os valores de porcentagem que estão entre parênteses em j , Q_{real} e vol H_2 variam de acordo com o aumento percentual a partir do menor potencial aplicado (-1,3 V).

Tabela 3. Valores médios de densidade de corrente, carga, volume de H₂ produzido por unidade de área e eficiência dos eletrodos no líquido iônico TEA-PS.BF₄ 0,1 mol/L em água obtidos com diferentes eletrodos e EQRPt.

Eletrodo	E (V)	j (mA/cm ²)	Q_{real} (C/cm ²)	vol H ₂ (mL/cm ²)	ϵ média (%)
FeCrAl Área 0,3299 cm²	-1,3	46,12 ± 1,23	27,21 ± 0,71	10,40 ± 0,21	98,18
	-1,5	52,23 ± 1,45 (13%)	31,22 ± 0,73 (14%)	11,92 ± 0,24 (14%)	99,36
	-1,7	65,07 ± 1,17 (41%)	38,49 ± 0,89 (41%)	14,65 ± 0,08 (40%)	98,26
	-1,9	72,28 ± 1,28 (56%)	44,17 ± 0,57 (62%)	16,77 ± 0,18 (61%)	97,17
	-2,0	84,41 ± 1,53 (83%)	50,13 ± 0,86 (84%)	19,09 ± 0,15 (83%)	98,86
Eletrodo	E (V)	j (mA/cm ²)	Q_{real} (C/cm ²)	vol H ₂ (mL/cm ²)	ϵ média (%)
Molibdênio Área 0,5066 cm²	-1,3	39,23 ± 1,53	54,23 ± 1,87	13,48 ± 0,25	98,51
	-1,5	67,11 ± 1,63 (71%)	61,16 ± 1,25 (12%)	15,19 ± 0,12 (12%)	98,52
	-1,7	78,69 ± 2,49 (100%)	72,33 ± 0,81 (33%)	17,89 ± 0,18 (32%)	98,71
	-1,9	85,86 ± 2,49 (118%)	77,17 ± 1,17 (42%)	19,14 ± 0,30 (41%)	96,67
	-2,0	91,13 ± 2,51 (132%)	82,50 ± 0,66 (52%)	20,39 ± 0,17 (51%)	99,26
Eletrodo	E (V)	j (mA/cm ²)	Q_{real} (C/cm ²)	vol H ₂ (mL/cm ²)	ϵ média (%)
Platina Área 0,3299 cm²	-1,3	61,55 ± 3,00	36,06 ± 1,53	13,74 ± 0,31	98,28
	-1,5	77,32 ± 2,00 (25%)	46,69 ± 1,72 (29%)	17,78 ± 0,38 (29%)	99,39
	-1,7	91,19 ± 2,52 (48%)	54,81 ± 1,41 (51%)	20,91 ± 0,61 (52%)	99,10
	-1,9	104,11 ± 3,00 (69%)	63,50 ± 1,81 (76%)	24,25 ± 0,50 (76%)	97,74
	-2,0	113,77 ± 3,00 (84%)	69,34 ± 2,01 (92%)	26,37 ± 0,59 (91%)	98,80

Eletrodo	E (V)	j (mA/cm ²)	Q _{real} (C/cm ²)	vol H ₂ (mL/cm ²)	ε média (%)
M400 Área 0,273 cm²	-1,3	47,86 ± 1,15	5,30 ± 0,80	2,44 ± 0,43	97,51
	-1,5	50,68 ± 1,52 (5%)	18,31 ± 1,24 (245%)	8,42 ± 0,64 (245%)	93,70
	-1,7	58,36 ± 2,08 (21%)	21,71 ± 1,86 (309%)	10,02 ± 0,81 (310%)	90,73
	-1,9	66,77 ± 2,94 (39%)	24,61 ± 1,90 (364%)	11,35 ± 0,76 (365%)	92,69
	-2,0	72,83 ± 2,83 (52%)	27,36 ± 1,55 (416%)	12,57 ± 0,72 (415%)	94,36
Eletrodo	E (V)	j (mA/cm ²)	Q _{real} (C/cm ²)	vol H ₂ (mL/cm ²)	ε média (%)
AISI 420 Área 1,385 cm²	-1,3	9,68 ± 5,04	25,46 ± 2,40	2,31 ± 0,24	94,65
	-1,5	13,30 ± 5,60 (37%)	35,82 ± 3,05 (40%)	3,24 ± 0,33 (40%)	93,61
	-1,7	14,27 ± 5,61 (47%)	39,19 ± 2,57 (53%)	3,56 ± 0,35 (54%)	94,95
	-1,9	16,23 ± 4,73 (67%)	42,08 ± 2,83 (65%)	3,82 ± 0,28 (65%)	94,86
	-2,0	18,13 ± 4,83 (87%)	45,16 ± 2,19 (77%)	4,09 ± 0,30 (77%)	96,60
Eletrodo	E (V)	j (mA/cm ²)	Q _{real} (C/cm ²)	vol H ₂ (mL/cm ²)	ε média (%)
AISI 316L Área 0,875 cm²	-1,3	13,43 ± 1,00	21,74 ± 0,84	3,12 ± 0,24	96,59
	-1,5	18,01 ± 1,73 (34%)	25,73 ± 1,12 (18%)	3,69 ± 0,38 (18%)	92,74
	-1,7	21,24 ± 2,00 (58%)	29,65 ± 1,72 (36%)	4,26 ± 0,47 (36%)	95,91
	-1,9	24,99 ± 2,65 (86%)	38,10 ± 2,27 (75%)	5,48 ± 0,54 (75%)	96,63
	-2,0	26,35 ± 2,00 (96%)	41,44 ± 1,82 (90%)	5,94 ± 0,61 (90%)	98,15

Fonte: o autor, 2025

Os resultados da cronoamperometria mostram um aumento progressivo na densidade de corrente, carga e produção de hidrogênio à medida que o potencial se torna mais negativo. No entanto, nem sempre um potencial mais negativo representa a melhor escolha, pois o crescimento percentual da produção de hidrogênio pode diminuir em potenciais mais extremos, enquanto a eficiência pode cair ou se estabilizar. Assim, identificar o potencial ideal para cada material requer analisar o ponto em que há o maior

aumento percentual na produção de hidrogênio, considerando também a eficiência do processo.

A produção de hidrogênio no FeCrAl cresceu 14% de -1,3 V para -1,5 V, 26% entre -1,5 V e -1,7 V, 21% entre -1,7 V e -1,9 V, e 22% entre -1,9 V e -2,0 V. A maior eficiência ocorreu em -1,5 V (99,36%), enquanto a maior produção de hidrogênio ocorreu em -2,0 V. No entanto, o maior ganho percentual na produção ocorreu em -1,7 V (26%), sugerindo que esse potencial pode ser o mais vantajoso para equilibrar eficiência e produção. Assim, -1,7 V seria o melhor potencial para otimizar a HER no FeCrAl, pois ainda mantém uma eficiência superior a 98% sem exigir potenciais muito negativos.

No molibdênio, o crescimento na produção de hidrogênio foi de 12% de -1,3 para -1,5 V, 20% entre -1,5 e -1,7 V, 9% entre -1,7 e -1,9 V, e 10% entre -1,9 e -2,0 V. A eficiência foi elevada em todos os potenciais (acima de 98%), sendo 99,3% em -2,0 V. O maior aumento percentual ocorreu entre -1,5 e -1,7 V (20%), indicando que -1,7 V pode ser o potencial mais adequado para maximizar a produção de hidrogênio sem perdas significativas de eficiência.

Para a platina, a produção de hidrogênio aumentou 29% entre -1,3 e -1,5 V, 23% entre -1,5 e -1,7 V, 24% entre -1,7 e -1,9 V, e 15% entre -1,9 e -2,0 V. A maior eficiência foi registrada em -1,5 V (99,4%), e esse também foi o potencial onde ocorreu o maior crescimento percentual na produção de hidrogênio (29%). Dessa forma, -1,5 V representa o melhor compromisso entre eficiência e produção de hidrogênio, evitando perdas energéticas em potenciais mais negativos.

O M400 apresentou uma grande variação percentual na produção de hidrogênio, sugerindo que potenciais menos negativos podem ser suficientes para otimizar a HER. O crescimento foi de 245% entre -1,3 e -1,5 V, 65% entre -1,5 e -1,7 V, 55% entre -1,7 e -1,9 V, e 50% entre -1,9 e -2,0 V. Apesar de a eficiência mais alta ter sido em -1,3 V (97,5%), a produção de hidrogênio nesse potencial foi muito baixa. O maior aumento percentual ocorreu entre -1,3 e -1,5 V (245%), sugerindo que -1,5 V pode ser o potencial mais eficiente para esse material, pois permite um equilíbrio entre produção e consumo energético.

Para o AISI 420, a produção de hidrogênio aumentou 40% entre -1,3 e -1,5 V, 14% entre -1,5 e -1,7 V, 12% entre -1,7 e -1,9 V, e 12% entre -1,9 e -2,0 V. A eficiência foi mais alta em -2,0 V (96,6%), mas o maior crescimento na produção de hidrogênio ocorreu entre -1,3 e -1,5 V (40%). Isso indica que -1,5 V pode ser um potencial mais adequado, garantindo um bom aumento na produção sem exigir potenciais muito negativos.

Para o AISI 316L, o crescimento da produção de hidrogênio foi 18% entre -1,3 e -1,5 V, 18% entre -1,5 e -1,7 V, 39% entre -1,7 e -1,9 V, e 15% entre -1,9 e -2,0 V. A eficiência foi mais alta em -2,0 V (98,15%), mas o maior aumento percentual ocorreu entre -1,7 e -1,9 V (39%). Dessa forma, -1,9 V pode ser o potencial mais vantajoso para maximizar a HER, pois mantém uma eficiência elevada e um crescimento percentual satisfatório da produção de hidrogênio.

Os resultados obtidos demonstram que os líquidos iônicos empregados permitiram alcançar eficiências comparáveis as dos eletrólitos convencionais, ainda que sob condições de potencial diferentes. Estudos sobre HER em eletrólitos ácidos relatam que a eficiência da HER em platina frequentemente excede 92% (WANG et al., 2020) (6,27 vol H₂ (mL/cm²), podendo chegar a 99% (6,75 vol H₂ (mL/cm²) em condições ideais. Além disso, ligas metálicas como níquel e aço inoxidável costumam apresentar eficiências acima de 95% produzindo 5,32 vol H₂ (mL/cm²) no caso do níquel e 18,97 vol H₂ (mL/cm²) no caso do aço (DE SOUZA et al., 2007). No presente estudo, a platina atingiu 99,4% de eficiência em -1,5 V, enquanto o molibdênio e o FeCrAl também superaram 99% em seus potenciais ótimos. Esses valores são compatíveis com os melhores desempenhos relatados na literatura, indicando que os líquidos iônicos utilizados não comprometeram significativamente a eficiência da HER.

No entanto, observou-se que, em comparação com eletrólitos convencionais, os líquidos iônicos exigiram potenciais mais negativos para maximizar a produção de hidrogênio, um fator relevante para avaliação da viabilidade energética. A aplicação de potenciais mais negativos pode acelerar a degradação do eletrodo, reduzindo sua vida útil. Isso ocorre devido a efeitos como corrosão eletroquímica, mudanças estruturais no material e o aumento do desgaste mecânico causado pela formação e desprendimento de bolhas de hidrogênio na superfície.

Além disso, pesquisas anteriores sobre HER em líquidos iônicos, como as de LIU e YU (2019), mostraram que a presença de camadas interfaciais e a viscosidade dos eletrólitos podem influenciar significativamente a cinética da reação. No presente estudo, esse efeito parece estar relacionado às propriedades específicas de cada material, já que alguns eletrodos, como FeCrAl e molibdênio, mantêm alta eficiência mesmo em potenciais elevados, enquanto outros, como M400 e AISI 420, apresentam perdas por sobretensão.

Em termos dos valores apresentados de hidrogênio produzido, os eletrodos que mais se destacaram foram a platina em primeiro lugar, seguida do molibdênio e do

FeCrAl.

A comparação entre as ligas indica que, para cada aplicação, pode haver uma relação entre custo, resistência à corrosão e atividade catalítica. Eletrodos como platina, molibdênio e FeCrAl tendem a produzir correntes mais altas (e, portanto, maior volume de H_2), mas a platina apresenta custo elevado (US\$ 31,82/g (LPP, 2024)). No entanto, há desafios de usinagem e disponibilidade (como no caso do molibdênio), e os preços do molibdênio e do FeCrAl são US\$ 0,064/g (DAILY METAL PRICE, 2025) e US\$0,008/g (FECRAL ALLOY PRICE, 2025), respectivamente. As ligas M400 e os aços inoxidáveis têm custos mais acessíveis (US\$ 0,05/g de para o M400 (MONEL 400 PRICE LIST, 2025)), mas podem demandar otimização adicional (modificações de superfície, dopagem ou tratamentos térmicos) para aumentar a produção de hidrogênio. O preço do AISI 420 é de US\$ 0,0015/g (420 STAINLESS STEEL, 2025), e o preço do AISI 316L é de US\$ 0,0025/g (316L STAINLESS STEEL, 2025).

5.1.2 Curvas de Tafel em TEA-PS.BF₄

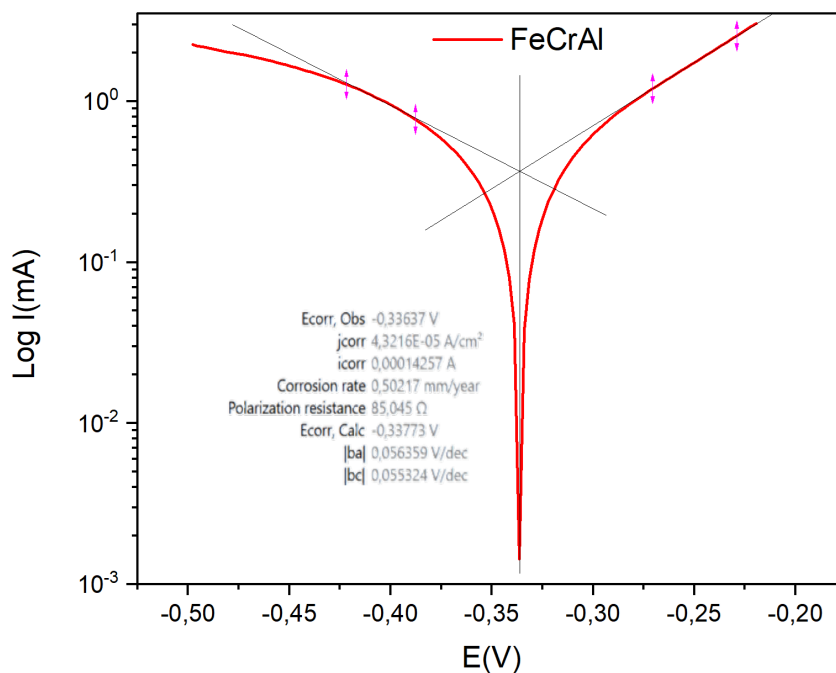
Na Tabela 4, são apresentados os parâmetros de Tafel obtidos a partir da análise observada na Figura 10, por exemplo, para os eletrodos em TEA-PS.BF₄. A partir dessa análise foram determinados valores de densidade de corrente de troca (j_0), a inclinação catódica (b_c), a inclinação anódica (b_a) e o potencial relativo em relação à platina (EQRPt). De modo geral, valores mais elevados de j_0 indicam maior atividade eletrocatalítica para a HER, enquanto os valores de b_c e b_a fornecem indicações sobre os mecanismos de reação catódica e anódica, e a energia de ativação envolvida.

Tabela 4. Parâmetros de Tafel dos eletrodos estudados em TEA-PS.BF₄ 0,1 mol/L em água vs EQRPt.

Eletrodo	j_0 (10^{-7} A/cm ²)	b_c (mV/dec ⁻¹)	b_a (mV/dec ⁻¹)	E/mV (EQRPt)
Mo	15	40	49	-221
Pt	84	24	105	-37
FeCrAl	430	55	56	-336
M400	73	16	16	-430
AISI 316L	29	76	79	-615
AISI 420	253	85	82	-206

Fonte: o autor, 2025

Figura 10. Curvas de Tafel do eletrodo FeCrAl em TEA-PS.BF₄ 0,1 mol/L em água vs EQRPt .



Fonte: o autor, 2025

A j_0 representa, conforme mencionado, a atividade intrínseca do eletrodo na interface eletroquímica e indica a facilidade com que a reação de evolução de hidrogênio (HER) pode se iniciar sem a necessidade de uma sobretensão significativa. Quanto maior o j_0 , mais eficiente o material é como catalisador da reação, pois sugere uma transferência de carga mais rápida. É importante destacar que a HER envolve a transferência de dois elétrons por molécula de hidrogênio formada, enquanto a OER é um processo mais complexo, que requer a transferência de quatro elétrons por molécula de oxigênio gerada. Essa diferença fundamental torna a OER, em geral, mais lenta cineticamente e mais exigente energeticamente que a HER. Por isso, valores elevados de j_0 para a HER, como observado na curva para o eletrodo de FeCrAl, são indicativos de um bom desempenho catalítico para a produção de hidrogênio. O melhor desempenho foi observado no FeCrAl, que apresentou um valor de $430 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, indicando excelente atividade eletrocatalítica, o que coincide com os resultados da cronoamperometria, na qual o FeCrAl se destacou em termos de produção de hidrogênio. O AISI 420 também demonstrou um valor relativamente alto ($253 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$), enquanto a platina apresentou um j_0 menor ($84 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$), o que pode ser um reflexo da interação entre o eletrodo e o meio contendo o líquido iônico, já que, em eletrólitos convencionais a platina costuma ter valores mais elevados. Por outro lado, M400 ($73 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$), AISI 316L ($29 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$) e

molibdênio ($15 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$) tiveram os piores desempenhos nesse critério, sendo necessário avaliar os demais parâmetros.

As inclinações de Tafel catódica (b_c) e anódica (b_a) correspondem às quantidades de energia necessárias para polarizar o eletrodo catodicamente e anodicamente, ou seja, para que as respectivas reações aconteçam. Considerando que a reação de HER ocorre no cátodo, quanto menor o valor de b_c , melhor o sistema funcionará. Portanto, os menores valores de b_c indicam melhor cinética, já que o eletrodo exige menos sobretensão para aumentar a densidade de corrente. Nesse aspecto, M400 e Platina apresentaram os melhores valores (16 e 24 mV/dec, respectivamente), sugerindo que esses materiais possuem excelente transporte de carga e baixa resistência para a HER. O FeCrAl teve um valor intermediário (55 mV/dec), indicando boa atividade catalítica, embora inferior à platina e ao M400. Por outro lado, os piores desempenhos foram observados no AISI 420 (85 mV/dec) e no AISI 316L (76 mV/dec), que apresentaram perdas significativas na transferência de carga, o que pode comprometer sua viabilidade em aplicações práticas.

A inclinação de Tafel anódica (b_a) representa a influência da reação inversa na interface eletrodo-eletrólito e fornece informações sobre a estabilidade do material durante o processo. O M400 apresentou um dos melhores valores (16 mV/dec), juntamente com FeCrAl (56 mV/dec) e o molibdênio (49 mV/dec), sugerindo boa reversibilidade da reação e menor resistência eletroquímica. Em contraste, o AISI 316L (79 mV/dec), o AISI 420 (82 mV/dec) e a platina exibiram os piores desempenhos, o que pode indicar dificuldades na recombinação dos íons e instabilidades no processo de OER.

O potencial de equilíbrio (E) é um dos parâmetros mais relevantes para a HER, pois reflete a quantidade de energia necessária para iniciar a reação. A platina apresentou o melhor potencial de equilíbrio (-37 mV), o que confirma sua superioridade eletrocatalítica, pois necessita de menos energia para iniciar a HER. O FeCrAl também teve um bom desempenho (-336 mV), seguido pelo AISI 420 (-206 mV), ambos com valores relativamente favoráveis. No entanto, os piores desempenhos foram observados no AISI 316L e no M400, com valores de -615 e -430 mV, respectivamente, indicando que esses materiais exigem potenciais mais negativos para sustentar a reação, o que pode comprometer sua eficiência energética em aplicações reais.

Com base nesses resultados, o FeCrAl se destaca como o melhor material alternativo à platina para a HER em meio de líquido iônico TEA-PS.BF₄. Esse resultado se deve ao seu alto j_0 , valores intermediários de inclinação de Tafel e um potencial de equilíbrio relativamente favorável, garantindo boa eficiência sem exigir potenciais

extremamente negativos. A platina continua sendo o material mais eficiente em termos de baixa sobrepotência necessária, mas seu alto custo inviabiliza sua aplicação em larga escala. O M400 apresentou um excelente desempenho em termos de inclinação de Tafel, mas seu potencial de equilíbrio muito negativo compromete sua viabilidade energética. Por outro lado, o AISI 316L e o AISI 420 apresentaram desempenho inferior em todos os parâmetros, o que sugere que esses materiais exigem potenciais mais elevados e possuem menor eficiência na HER. O molibdênio teve um desempenho misto, sua densidade de corrente de troca foi a menor de todas, mas sua inclinação de Tafel não foi tão alta quanto a dos piores eletrodos. Seu potencial de equilíbrio foi melhor do que do M400 e do AISI 316L, o que indica que pode ser uma opção viável dependendo da aplicação.

Portanto, considerando todos os critérios analisados, o FeCrAl surge como a melhor alternativa para HER em meio de líquido iônico TEA-PS.BF₄, oferecendo um equilíbrio entre eficiência e custo, enquanto o molibdênio, apesar de sua menor atividade catalítica, pode ser uma opção viável em certas condições.

Os resultados obtidos foram comparados com a literatura disponível sobre HER em TEA-PS.BF₄, destacando semelhanças e diferenças em relação a metais nobres e eletrodos convencionais (ARGUELLO; BECKER; PADILHA, 2022). Em geral, o FeCrAl demonstrou um desempenho superior ao de materiais reportados anteriormente, apresentando uma j_0 mais alta do que a de metais nobres, como a platina e o paládio. Esse resultado indica que essa liga pode ser uma alternativa viável para aplicações de HER, especialmente considerando seu menor custo em comparação com catalisadores tradicionais.

A platina, amplamente reconhecida como o melhor catalisador para HER, apresentou um j_0 superior ao reportado na literatura para TEA-PS.BF₄, mas um potencial de equilíbrio ligeiramente mais negativo. Esse comportamento sugere que a interação com o líquido iônico testado pode ter alterado sua interface eletroquímica, exigindo maior energia para iniciar a reação em comparação com valores obtidos em eletrólitos convencionais (ARGUELLO; BECKER; PADILHA, 2022).

O M400 se destacou por sua excelente cinética de reação, evidenciada por uma das menores inclinações de Tafel (b_c), superando até metais nobres como ouro e prata. No entanto, esse material apresentou um E mais negativo, o que indica que, apesar da boa cinética, sua eficiência energética pode ser um fator limitante para aplicações práticas.

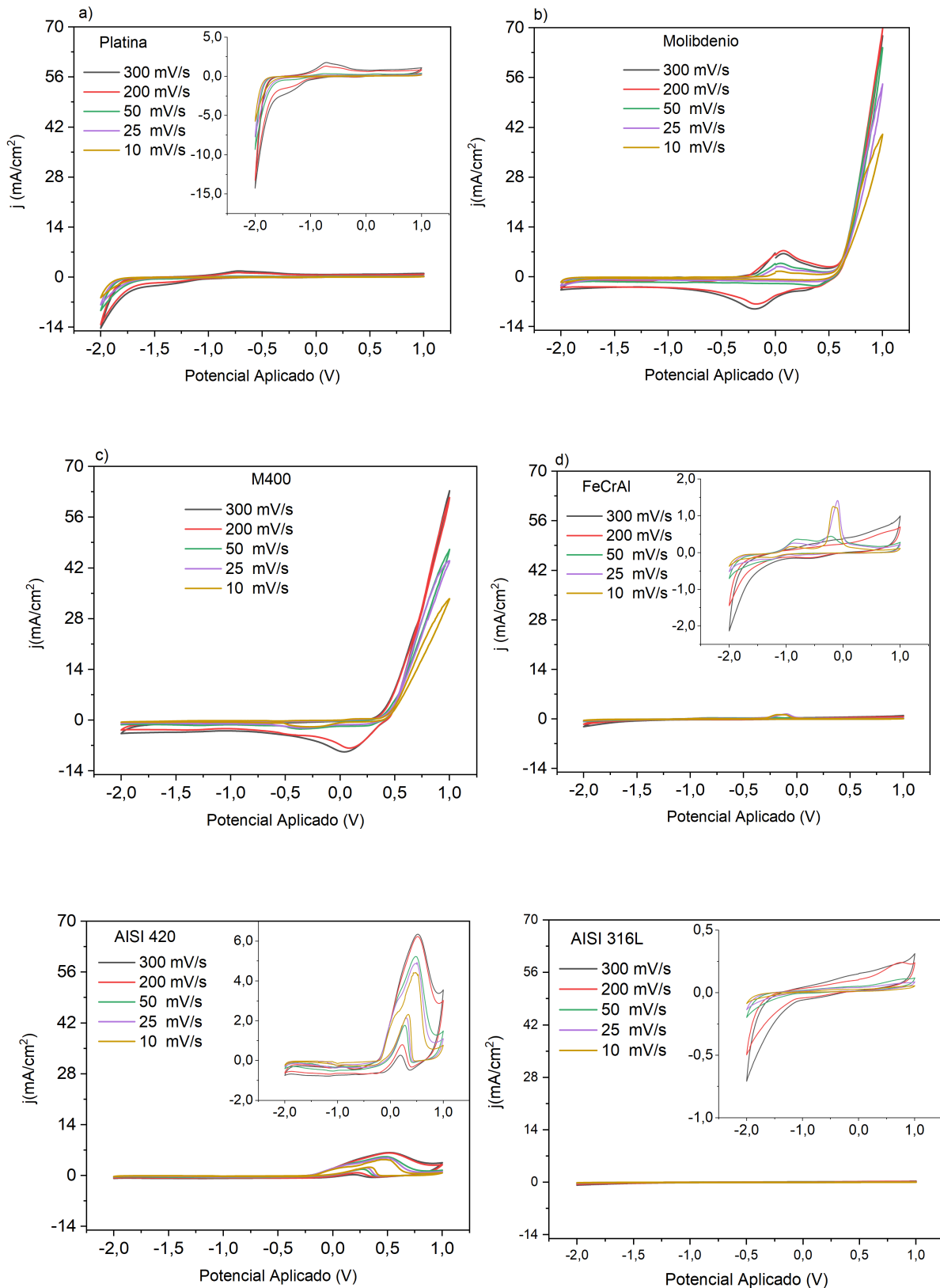
Os eletrodos de AISI 420 e de molibdênio apresentaram desempenhos intermediários em relação à literatura, com valores de j_0 e E próximos aos reportados para níquel e prata em concentrações de 0,1 M de TEA-PS.BF₄, cujos valores de densidade de corrente de troca foram de 5,2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para níquel e 1,2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para prata, com potenciais de equilíbrio de -0,20 V para ambos (ARGUELLO; BECKER; PADILHA, 2022). Embora esses materiais tenham apresentado algumas vantagens em termos de estabilidade, suas inclinações de Tafel mais elevadas sugerem que exigem maior sobretensão para sustentar a HER, tornando-os menos eficientes em comparação com FeCrAl e platina (ARGUELLO; BECKER; PADILHA, 2022). Por outro lado, o AISI 316L foi o eletrodo menos eficiente do estudo, apresentando valores inferiores aos reportados na literatura para metais convencionais, o que reforça que sua cinética desfavorável e a necessidade de potenciais mais negativos limitam sua aplicabilidade na HER em líquidos iônicos.

De forma geral, os resultados obtidos estão alinhados com a literatura (ARGUELLO; BECKER; PADILHA, 2022), reforçando que a escolha do eletrodo influencia significativamente a eficiência da HER em TEA-PS.BF₄.

5.1.3 Voltametria cíclica em TEA-PS.BF₄

A Figura 11 ilustra as VC dos eletrodos estudados em TEA-PS.BF₄, registradas em velocidades de varredura variando de 10 a 300 mV/s. Observa-se que, em geral, o aumento da velocidade de varredura resulta em correntes mais elevadas ao longo do ciclo, sobretudo na região catódica (menor que -1,0 V), onde ocorre a HER (GABRIELLI et al., 2004). À medida que o potencial retorna em sentido anódico, a corrente se aproxima de valores próximos a zero, refletindo processos de oxidação mais limitados nesse intervalo de potencial.

Figura 11. Voltametrias cíclicas dos eletrodos com diferentes velocidades de varredura em TEA-PS.BF₄ 0,1 mol/L em água vs EQRPt. (a) Platina; (b) Molibdênio; (c) M400; (d) FeCrAl; (e) AISI 420; (f) AISI 316L.



Fonte: o autor, 2025

As voltametrias cíclicas no TEA-PS.BF₄ (0,1 mol L⁻¹) mostraram comportamentos eletroquímicos distintos para cada eletrodo, refletindo sua interação com o eletrólito e suas propriedades interfaciais. A velocidade de varredura influenciou significativamente a intensidade das correntes e a reversibilidade dos processos redox, sendo essencial para compreensão da dinâmica da reação de evolução de hidrogênio e da estabilidade da superfície dos materiais.

A platina apresentou comportamento estável e reprodutível, como esperado para metais nobres. Em potenciais negativos, a HER foi claramente observada, com aumento progressivo da corrente, ou seja, com maior corrente em comparação aos outros metais (ligas). Entre -1,0 e -0,5 V, foi registrado um pico de adsorção/dessorção de hidrogênio, semelhante ao comportamento do níquel observado por LIMA et al. (2019), onde esse processo também ocorre na faixa de -0,2 a 0,2 V. A formação de óxidos em potenciais positivos ocorreu de maneira progressiva, sem transições abruptas. Além disso, a sobreposição das curvas em diferentes velocidades indica uma transferência de carga rápida e reversível, corroborando a excelente eficiência da platina na HER.

O molibdênio apresentou um comportamento caracterizado pela formação e redução de óxidos entre -0,5 e +0,5 V, sugerindo um equilíbrio entre passivação e regeneração da superfície. Esse efeito foi mais pronunciado em varreduras de 200 e 300 mV/s, indicando uma forte influência da cinética dos processos redox. Além disso, observou-se um pico significativo na região de potenciais positivos, associado à OER. De fato, em -2,0 V, o molibdênio apresentou a maior produção de oxigênio entre todos os eletrodos, atingindo 10 mL/cm². No entanto, apesar dessa atividade na OER, os resultados de produção de hidrogênio mostraram que o molibdênio foi um dos eletrodos mais eficientes na HER, com elevados volumes de H₂ gerado e alta eficiência energética (99,3% em -2.0 V). Esse comportamento sugere que, embora o molibdênio também favoreça a oxidação da água, sua capacidade de catalisar a HER não é comprometida, tornando-o um material promissor para aplicações na produção de hidrogênio.

O M400 exibe um pico catódico pronunciado próximo a 0,25 V, indicando um mecanismo redox distinto, provavelmente relacionado à natureza da liga metálica. Esse comportamento, inverso ao observado no níquel por LIMA et al., 2019, indica que a cinética da reação no M400 é fortemente influenciada pela composição da liga e pela interação com o eletrólito. Além disso, o M400 apresenta um comportamento similar ao molibdênio, com um aumento expressivo de corrente na região positiva do potencial (maior que 0,5 V), sugerindo uma alta atividade para a OER. Com uma produção de 7

mL/cm² de oxigênio, o M400 foi o segundo eletrodo com maior produção de O₂, superado apenas pelo molibdênio. Isso sugere que a liga pode favorecer a oxidação da água. No entanto, a presença desse pico de oxidação pode indicar uma passivação parcial do eletrodo, o que pode impactar sua estabilidade a longo prazo. Além disso, é preciso explorar, em trabalhos futuros, o processo de não reversibilidade, uma vez que se observam processos de redução, sem necessariamente o efeito de oxidação.

O FeCrAl apresentou um pico anódico entre -0,25 e 0 V, atribuído à oxidação de ferro e alumínio, efeito intensificado em baixas velocidades de varredura (≤ 50 mV/s). Esse comportamento é o mais similar ao observado para o níquel (LIMA et al., 2019), no qual a transição entre os estados oxidados e reduzidos ocorre de maneira gradual e sem picos abruptos. Essa semelhança sugere que a superfície do FeCrAl pode passar por processos redox semelhantes aos do níquel puro, tornando-se um material potencialmente interessante para aplicações na HER.

O AISI 420 demonstrou picos anódicos bem definidos em potenciais positivos entre 0 e 1V, indicando a formação de óxidos de ferro e cromo, comportamento comparável ao do níquel LIMA et al., 2019, no qual a eletro-oxidação se intensifica com o aumento da velocidade de varredura. Entretanto, a presença de cromo pode induzir maior passivação, reduzindo a eficiência do AISI 420 para HER em comparação ao níquel puro. Em potenciais negativos, a corrente foi relativamente baixa, sugerindo uma menor atividade catalítica para a HER. Ressalta-se que para essa liga o efeito observado, ou melhor, a origem da eletrooxidação não está claro.

O AISI 316L evidenciou forte passivação, com correntes muito reduzidas e ausência de picos evidentes de oxidação e/ou redução. A separação entre as curvas em altas velocidades (200 e 300 mV/s) indica um aumento da resistência de polarização, enquanto em baixas velocidades (≤ 50 mV/s), o sistema se mostrou mais estável, refletindo a predominância da difusão na regulação da corrente.

A comparação entre os resultados confirma que FeCrAl e AISI 420 apresentaram densidades de corrente próximas às do níquel reportado na literatura (1,8 mA/cm² a 100 mV/s), sugerindo desempenho eletrocatalítico semelhante em termos de atividade para a HER no TEA-PS.BF₄, embora com diferenças nas características de reversibilidade e estabilidade superficial.

5.1.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica em TEA-PS.BF₄

A EIE foi realizada para avaliar o comportamento eletroquímico dos eletrodos em TEA-PS.BF₄, o que permitiu a obtenção da resistência de transferência de carga (R_{ct}) que impacta diretamente na eficiência do processo de HER.

A R_{ct} está associada ao diâmetro do arco semicircular. Quanto maior o diâmetro do semicírculo, maior a resistência de transferência de carga na interface metal/eletrólito, indicando um processo menos eficiente para a reação de HER. Uma redução no diâmetro do semicírculo com o aumento da polarização negativa sugere uma facilitação da cinética da reação na interface.

A técnica foi conduzida em diferentes potenciais para compreender a influência da polarização na impedância dos eletrodos e identificar variações no mecanismo de reação. O diagrama de Nyquist e Bode apresentados na Figura 12 e 13 ilustra os espectros de impedância obtidos, nos quais é possível observar a relação entre a parte real (Z') e a parte imaginária (Z'') da impedância, fornecendo *insights* sobre a dinâmica da interface eletrodo-eletrólito. A análise desses diagramas (aqui neste trabalho, apenas de forma qualitativa, isto é, sem aplicação de um modelo de ajuste dos dados) possibilita a pré-análise da eficiência catalítica dos materiais testados, além de permitir comparações entre os diferentes eletrodos e seus respectivos desempenhos frente às condições de polarização aplicadas.

Figura 12. Diagrama de Nyquist e Bode dos eletrodos com diferentes potenciais em TEA-PS.BF₄ 0,1 mol/L em água. (a) -1,7V (b) -1,5V.

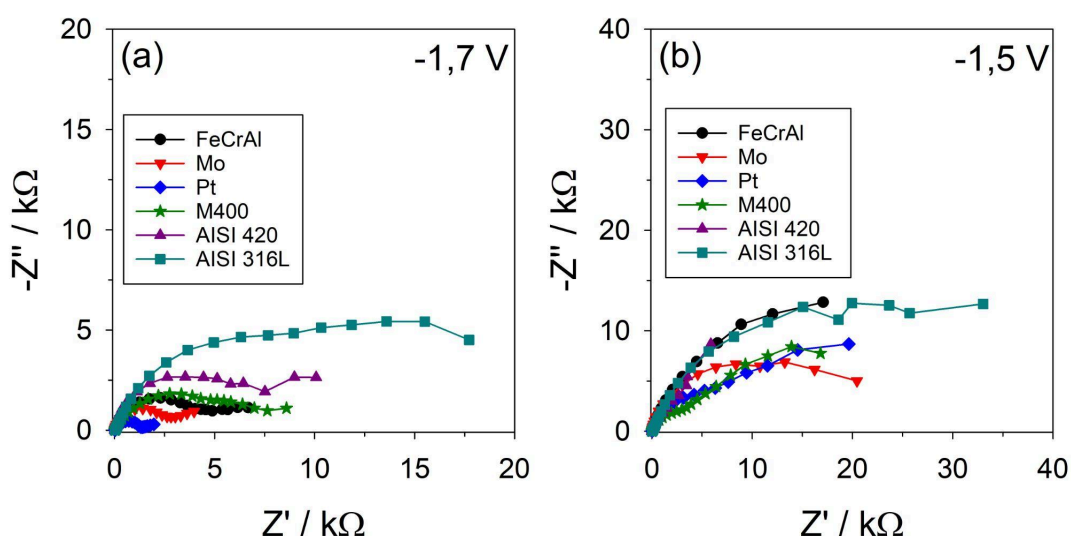
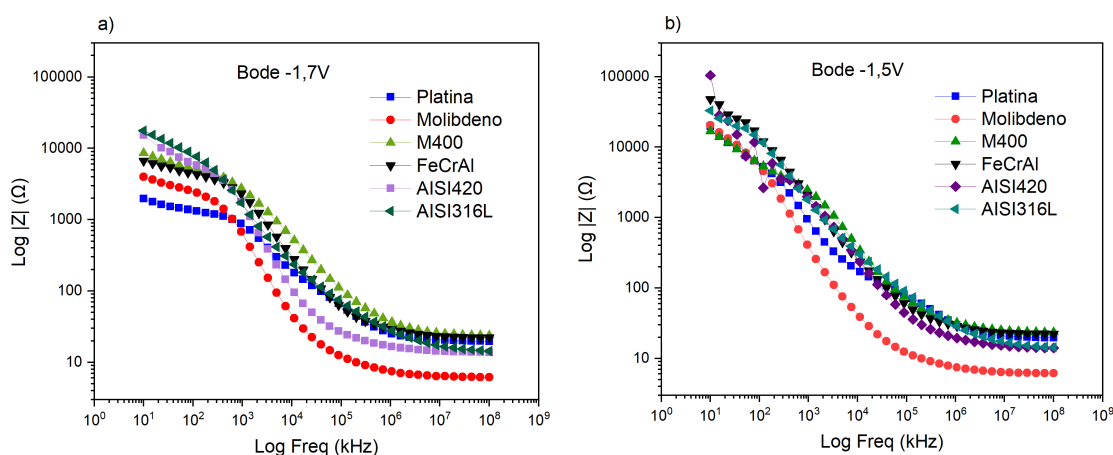


Figura 13. Diagrama de Bode dos eletrodos com diferentes potenciais em TEA-PS.BF₄ 0,1 mol/L em água. (a) -1.7V (b) -1.5V.



Fonte: o autor, 2025

Os diagramas de Nyquist e Bode revelam um aumento progressivo na R_{ct} conforme o potencial se torna menos negativo, refletindo a limitação da HER em potenciais menos negativos.

A platina apresentou a menor resistência em -1,7 V, indicando que, nesse potencial, a HER ocorre com maior eficiência. Esse resultado está alinhado com os dados de cronoamperometrias onde a platina teve a segunda maior eficiência (99,1%). No entanto, em -1,5 V, a resistência da platina aumentou em comparação a outros eletrodos como sendo o molibdênio e o M400, sugerindo que nesse potencial há um impacto maior de efeitos resistivos ou formação de bolhas na interface entre o eletrodo e o eletrólito, que podem comprometer a transferência de carga embora a eficiência tenha aumentado para 99,4%. Sendo a platina o eletrodo com menor resistência em -1,5 V coincide que tenha sido o eletrodo com maior volume de hidrogênio gerado.

O molibdênio apresentou a menor resistência em -1,7 V e a segunda menor resistência em -1,5 V, o que indica que, nesses potenciais, a cinética da HER foi mais favorecida para esse material o que pode ser alinhado com os valores da cronoamperometria, já que foi o segundo material que mais volume de hidrogênio produziu, depois da platina, embora a maior eficiência tenha sido em -2,0 V (99,3%) em -1,7 V a eficiência foi de 98,7% e em -1,5 V foi de 98,5%.

O FeCrAl apresentou a terceira menor resistência, indicando que nesse potencial a cinética da HER foi mais favorecida para esse material. Esse resultado está alinhado com os dados da cronoamperometria, na qual o FeCrAl teve a terceira maior produção de

hidrogênio, reforçando a correlação entre baixa resistência de carga e maior atividade catalítica. No entanto, em $-1,5$ V a resistência do FeCrAl foi a maior entre todos os eletrodos, sugerindo que nesse potencial o processo pode ser impactado por limitações de transferência de carga ou formação de camadas interfaciais. Apesar disso, a eficiência nesse potencial foi a maior registrada para esse eletrodo (99,4%), evidenciando que, mesmo com maior resistência, a conversão da carga em hidrogênio foi mais eficiente, já que a eficiência em $-1,7$ V foi de 98,3%.

Os eletrodos M400, AISI 316L e AISI 420 apresentaram a maior resistência e, conseqüentemente, produziram o menor volume de hidrogênio. Portanto, a platina, o molibdênio e a liga FeCrAl são os eletrodos mais adequados para a produção de hidrogênio no LI TEA-PS.BF₄.

5.2 LÍQUIDO IÔNICO BMI.BF₄

5.2.1 Cronoamperometria em BMI.BF₄

Os testes de cronoamperometria para os eletrodos estudados foram realizados de forma idêntica aos testes feitos com o líquido iônico TEA-PS.BF₄, mantendo as mesmas condições experimentais, parâmetros e área do eletrodo, como os potenciais aplicados ($-1,3$, $-1,5$, $-1,7$, $-1,9$ e $-2,0$ V) durante 1800 segundos repetidos um total de três vezes. Por fim, para comparar o desempenho dos diferentes eletrodos na produção de hidrogênio em ambos os líquidos iônicos, avaliou-se a geração de hidrogênio, oxigênio, a densidade de corrente, a carga teórica, a carga e a eficiência.

A Tabela 4 mostra os resultados e as médias das cronoamperometrias realizadas com BMI.BF₄, considerando a área do eletrodo.

Tabela 4. Valores médios de densidade de corrente, carga, volume de H₂ produzido por unidade de área e eficiência dos diferentes eletrodos no líquido iônico BMI.BF₄ 0,1 mol/L em água vs EQRPt.

Eletrodo	E (V)	j (mA/cm ²)	Q _{real} (mC/cm ²)	vol H ₂ (mL/cm ²)	ε média (%)
FeCrAl Área 0,3299 cm²	-1,3	9,40 ± 0,47	3,96 ± 0,28	1,51 ± 0,12	82,76
	-1,5	14,80 ± 0,67 (57%)	8,46 ± 0,38 (113%)	3,23 ± 0,18 (113%)	93,45
	-1,7	18,70 ± 0,88 (98%)	11,15 ± 0,51 (181%)	4,24 ± 0,22 (180%)	92,41
	-1,9	24,10 ± 1,02 (156%)	13,30 ± 0,62 (235%)	5,0 ± 0,275 (231%)	94,94
	-2,0	28,10 ± 1,05 (198%)	15,12 ± 0,58 (281%)	5,75 ± 0,30 (280%)	96,34
Eletrodo	E (V)	j (mA/cm ²)	Q _{real} (mC/cm ²)	vol H ₂ (mL/cm ²)	ε média (%)
Molibdênio Área 0,5066 cm²	-1,3	3,58 ± 0,57	2,38 ± 0,29	0,59 ± 0,05	95,66
	-1,5	9,39 ± 1,18 (162%)	8,24 ± 0,53 (246%)	2,04 ± 0,16 (246%)	93,31
	-1,7	12,85 ± 1,74 (259%)	11,70 ± 0,64 (392%)	2,89 ± 0,20 (390%)	91,61
	-1,9	15,71 ± 1,95 (339%)	14,32 ± 0,73 (502%)	3,55 ± 0,28 (502%)	95,41
	-2,0	17,13 ± 2,18 (378%)	16,76 ± 0,92 (604%)	4,14 ± 0,35 (602%)	91,32
Eletrodo	E (V)	j (mA/cm ²)	Q _{real} (mC/cm ²)	vol H ₂ (mL/cm ²)	ε média (%)
Platina Área 0,3299 cm²	-1,3	7,75 ± 1,63	4,51 ± 0,88	1,71 ± 0,29	94,31
	-1,5	13,50 ± 2,44 (74%)	7,69 ± 1,02 (71%)	2,93 ± 0,38 (71%)	97,86
	-1,7	22,20 ± 3,42 (186%)	12,71 ± 1,35 (182%)	4,85 ± 0,44 (184%)	96,53
	-1,9	26,80 ± 2,98 (245%)	15,61 ± 1,21 (246%)	5,96 ± 0,37 (249%)	93,70
	-2,0	27,60 ± 3,19 (256%)	18,60 ± 1,67 (312%)	7,07 ± 0,52 (314%)	93,77

Eletrodo	E (V)	j (mA/cm ²)	Q _{real} (mC/cm ²)	vol H ₂ (mL/cm ²)	ε média (%)
M400 Área 0,273 cm²	-1,3	1,29 ± 0,04	0,40 ± 0,02	0,18 ± 0,02	93,34
	-1,5	23,48 ± 0,93 (1720%)	10,80 ± 0,55 (2600%)	4,96 ± 0,34 (2655%)	97,43
	-1,7	48,08 ± 2,04 (3627%)	23,27 ± 1,19 (5717%)	10,73 ± 0,58 (5861%)	92,07
	-1,9	76,02 ± 2,76 (5793%)	36,60 ± 1,51 (9050%)	16,88 ± 0,72 (9277%)	97,05
	-2,0	77,08 ± 2,99 (5875%)	40,49 ± 1,75 (10022%)	18,60 ± 0,94 (10233%)	83,64
Eletrodo	E (V)	j (mA/cm ²)	Q _{real} (mC/cm ²)	vol H ₂ (mL/cm ²)	ε média (%)
AISI 420 Área 1,385 cm²	-1,3	1,14 ± 0,51	1,06 ± 0,79	0,09 ± 0,01	82,48
	-1,5	3,34 ± 0,14 (192%)	10,11 ± 0,57 (853%)	0,91 ± 0,02 (911%)	87,65
	-1,7	33,42 ± 0,15 (2831%)	44,63 ± 2,19 (4110%)	4,04 ± 0,02 (4388%)	93,91
	-1,9	34,81 ± 0,17 (2953%)	79,96 ± 1,89 (7443%)	7,26 ± 0,12 (7966%)	90,48
	-2,0	39,55 ± 0,17 (3369%)	86,27 ± 5,04 (8038%)	7,84 ± 0,32 (8611%)	88,52
Eletrodo	E (V)	j (mA/cm ²)	Q _{real} (mC/cm ²)	vol H ₂ (mL/cm ²)	ε média (%)
AISI 316L Área 0,875 cm²	-1,3	15,53 ± 3,06	25,31 ± 2,07	3,63 ± 0,33	91,80
	-1,5	25,71 ± 3,85 (65%)	48,79 ± 3,19 (92%)	7,00 ± 0,47 (93%)	90,83
	-1,7	48,04 ± 6,13 (209%)	72,97 ± 4,38 (188%)	10,49 ± 0,51 (187%)	93,50
	-1,9	49,76 ± 5,29 (220%)	75,47 ± 3,99 (198%)	10,86 ± 0,44 (199%)	90,36
	-2,0	51,18 ± 5,18 (229%)	80,58 ± 4,12 (218%)	11,55 ± 0,49 (219%)	93,55

Fonte: o autor, 2025

Analogamente ao TEA-PS.BF₄, os resultados da cronoamperometria no BMI.BF₄ mostram um aumento progressivo na densidade de corrente, carga e no volume de hidrogênio produzido à medida que o potencial se torna mais negativo. No entanto, ao analisar os percentuais de variação na produção de hidrogênio e na eficiência, percebe-se que nem sempre um potencial mais negativo é vantajoso.

No FeCrAl, o maior crescimento ocorreu entre -1,3 e -1,5 V, com um aumento de

113% na produção de hidrogênio. O crescimento se reduziu para 67% entre -1,5 e -1,7 V, e continuou diminuindo para 51% entre -1,7 e -1,9 V. O menor acréscimo, de 49%, ocorreu entre -1,9 e -2,0 V. Isso indica que o maior benefício energético ocorre até -1,5 V, pois a partir desse ponto o ganho na produção começa a diminuir. A maior eficiência foi registrada em -2,0 V (96,34%), mas o melhor potencial é -1,5 V, pois apresenta o maior crescimento percentual inicial na produção e uma eficiência relativamente alta.

No molibdênio, o maior aumento na produção de hidrogênio ocorreu de -1,3 para -1,5 V, com um acréscimo de 246%. Entre -1,5 e -1,7 V, o crescimento foi de 144%, totalizando 390%. Entre -1,7 e -1,9 V, o aumento foi 112%, totalizando 502%, e de -1,9 para -2,0 V, o menor acréscimo ocorreu, com 100%, chegando a 602%. Esses dados indicam que -1,7 V é um ponto de equilíbrio, pois acima desse potencial os ganhos se tornam cada vez menores.

Para a platina, a produção de hidrogênio cresceu 71% entre -1,3 e -1,5V, e o maior crescimento ocorreu entre -1,5 e -1,7 V, com um acréscimo de 113%, totalizando 184%. Entre -1,7 e -1,9 V, o aumento foi 65%, totalizando 249%. O mesmo crescimento de 65% ocorreu entre -1,9 e -2,0 V, chegando a 314%. Isso indica que -1,7 V é um ponto de equilíbrio entre produção e consumo energético, pois apresenta um grande aumento percentual sem perdas significativas de eficiência.

O M400 apresentou o maior crescimento da produção de hidrogênio. De -1,3 para -1,5 V, o aumento foi de 2.655%. Entre -1,5 e -1,7 V, o crescimento foi ainda mais expressivo, 3.206%, totalizando 5.861%. O maior crescimento absoluto ocorreu de -1,7 para -1,9 V, com 3.416%, atingindo 9.277%. No entanto, entre -1,9 e -2,0 V, o aumento foi de 956%, chegando a 10.233%. Esses resultados indicam que -1,9 V é o potencial ideal, pois o acréscimo em -2,0 V não compensa o aumento do consumo energético.

No AISI 420, a eficiência máxima foi registrada em -1,7 V (93,91%), indicando que esse potencial pode ser ideal. A produção de hidrogênio aumentou 911% entre -1,3 e -1,5 V, e o maior crescimento ocorreu entre -1,5 e -1,7 V, com um acréscimo de 3.477%, totalizando 4388%. No entanto, entre -1,7 e -1,9 V, o aumento foi de 3.578%, atingindo 7966%, e de -1,9 para -2,0 V, o acréscimo foi de 645%, chegando a 8.611%. Esses resultados indicam que -1,7 V representa um ponto ótimo de operação, pois apresenta um grande salto na produção de hidrogênio e a maior eficiência. Operar em potenciais mais negativos, como -2,0 V, traz apenas um pequeno incremento na produção em relação a -1,9 V, mas com maior gasto energético.

No AISI 316L, a maior eficiência foi registrada em -2,0 V (93,6%), mas ao analisar

a produção de hidrogênio, percebe-se que os maiores aumentos ocorreram antes desse ponto. Entre -1,3 e -1,5 V, o crescimento foi de 93%, e o maior aumento ocorreu entre -1,5 e -1,7 V, com um acréscimo de 94%, totalizando 187%. Entre -1,7 e -1,9 V, o crescimento foi de 12%, totalizando 199%, e de -1,9 para -2,0 V, o acréscimo foi de 20%, chegando a 219%. Esses dados indicam que -1,7 V pode ser o potencial mais eficiente, pois a partir desse valor os ganhos começam a diminuir, tornando um aumento no consumo energético desproporcional ao acréscimo na produção de hidrogênio.

Observando os resultados, percebe-se que nem sempre o potencial mais negativo é o mais vantajoso, sendo o de menor atividade -1,3 V. Em alguns casos, como o FeCrAl e o molibdênio, o crescimento na produção de hidrogênio estabiliza a partir de um determinado potencial, tornando desnecessário um consumo energético maior. Já em eletrodos como o AISI 316L e o M400, apesar de a maior eficiência estar em potenciais elevados, os ganhos em produção são cada vez menores, indicando que um potencial intermediário pode ser a melhor escolha para otimizar o balanço entre produção e eficiência energética. Esses eletrodos são os melhores para a produção de hidrogênio no LI BMI.BF₄.

5.2.2 Curvas de Tafel em BMI.BF₄

As curvas de Tafel no líquido iônico BMI.BF₄ foram obtidas sob as mesmas condições e parâmetros das análises anteriores com o outro líquido iônico TEA-PS.BF₄, permitindo uma comparação entre os dois sistemas. Os resultados para o BMI.BF₄ podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros de Tafel dos eletrodos em BMI.BF₄ 0,1 mol/L em água vs EQRPt.

Eletrodo	j_0 (10^{-7} A/cm ²)	b_c (mV/dec)	b_a (mV/dec ⁻¹)	E/mV (EQRPt)
Mo	8	64	45	-179
Pt	7	82	76	-83
FeCrAl	16	46	48	-455
M400	110	126	89	-401
AISI 316L	131	111	70	-390
AISI 420	455	112	100	-411

Fonte: o autor, 2025

O molibdênio apresentou um j_0 de 8×10^{-7} A/cm² e inclinações de $b_a = 45$ mV/dec e $b_c = 64$ mV/dec, indicando uma cinética de reação moderada para a HER. Seu potencial de equilíbrio de -179 mV sugere que, embora tenha capacidade de catalisar a reação, ainda requer uma sobrepotência relativamente alta. A inclinação catódica de 64 mV/dec indica uma barreira energética considerável, enquanto a inclinação anódica de 45 mV/dec mostra um comportamento de oxidação relativamente controlado.

A platina demonstrou um desempenho, com j_0 de 7×10^{-7} A/cm², $b_a = 76$ mV/dec e $b_c = 82$ mV/dec. Seu potencial de equilíbrio de -83 mV confirma sua eficiência como catalisador para a HER. A combinação de uma baixa densidade de corrente de troca com baixas inclinações de Tafel reflete sua alta reatividade e baixas perdas energéticas. Tais resultados podem ser comparados com estudo anterior, na qual a mesma análise foi realizada, porém com concentração de 10 vol.% de BMI.BF₄ em água. Com este eletrólito a densidade de corrente de troca obtida foi de 16×10^{-7} A/cm², $b_a = 122$ mV/dec e $b_c = 122$ mV/dec demonstrando que qualquer variação no sistema influencia nas condições operacionais (BOTTON, 2007). No entanto, seu alto custo continua sendo um fator limitante para aplicações comerciais em larga escala.

O FeCrAl apresentou um j_0 de 16×10^{-7} A/cm², com inclinações de $b_a = 48$ mV/dec e $b_c = 46$ mV/dec. Seu potencial de equilíbrio de -455 mV sugere que ele requer uma sobrepotência maior do que a requerida por o Mo e a Pt, tornando-o menos eficiente na HER. O baixo j_0 , associado às inclinações de Tafel relativamente elevadas, indica que sua cinética de reação é limitada, o que pode afetar seu desempenho em aplicações de longo prazo.

O M400, por sua vez, apresentou um j_0 de 110×10^{-7} A/cm², o que indica uma elevada capacidade para a HER. Suas inclinações $b_a = 89$ mV/dec e $b_c = 126$ mV/dec sugerem uma cinética de reação mais rápida do que o FeCrAl, mas ainda inferior à da platina. Seu potencial de equilíbrio de -401 mV mostra que, apesar de sua boa atividade eletrocatalítica, ele ainda exige uma sobrepotência significativa. Além disso, a inclinação anódica elevada sugere possíveis problemas relacionados à estabilidade oxidativa.

O AISI 316L apresentou um j_0 de 131×10^{-7} A/cm², com $b_a = 70$ mV/dec e $b_c = 111$ mV/dec. Seu potencial de equilíbrio de -390 mV o coloca como um dos melhores candidatos para aplicações práticas, oferecendo um equilíbrio entre eficiência e estabilidade. A baixa inclinação anódica sugere que ele é menos propenso à oxidação, enquanto sua elevada densidade de corrente de troca o torna um candidato competitivo frente ao M400 e ao FeCrAl.

Por fim, o AISI 420 se destacou com um j_0 de $455 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, sendo o maior entre os materiais testados. Suas inclinações de $b_a = 100 \text{ mV/dec}$ e $b_c = 112 \text{ mV/dec}$ indicam uma boa atividade catalítica para HER, mas seu potencial de equilíbrio de -411 mV mostra que ele ainda requer uma sobrepotência elevada. Embora sua elevada densidade de corrente de troca indique alta reatividade, sua inclinação anódica relativamente elevada pode comprometer sua estabilidade ao longo do tempo.

O AISI 420 se destaca como o material mais promissor para HER, devido à sua elevada densidade de corrente de troca e eficiência geral. No entanto, sua elevada inclinação anódica pode sugerir problemas de degradação. O AISI 316L e o M400 também são boas opções, pois apresentam um equilíbrio entre desempenho e estabilidade. O FeCrAl apresentou limitações na cinética da HER, enquanto o molibdênio, apesar de seu potencial de equilíbrio favorável, não atingiu uma densidade de corrente de troca competitiva.

Neste estudo, os valores de j_0 e coeficientes de Tafel obtidos foram comparados com os reportados na literatura. Para a platina, Sousa et al. (2007) e Botton (2007) reportam um j_0 de $1,6 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, valor superior ao encontrado neste trabalho ($7 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$). Embora exista uma diferença significativa ($\sim 56\%$), ambos os valores estão na mesma ordem de grandeza, o que reforça a alta atividade catalítica da platina para a HER, ainda que pequenas variações possam decorrer das condições experimentais, como rugosidade da superfície, pureza do eletrodo ou composição do eletrólito. Pequenas diferenças podem estar associadas à variação nas concentrações do eletrólito utilizadas entre o estudo anterior e o presente trabalho, rugosidade da superfície, pureza do material ou à composição do eletrólito.

Além disso, os coeficientes de Tafel indicam que a cinética da HER nos materiais à base de níquel, como o AISI 316L, pode estar relacionada ao comportamento do níquel metálico, já que os valores de b_c são semelhantes aos reportados para eletrodos de níquel puro na literatura.

Ao comparar com (BOTTON, J. P, 2007), observa-se que o j_0 da platina neste estudo ($7 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$) coincide com os valores reportados em estudos anteriores, reforçando que a HER na platina apresenta comportamento previsível dentro das condições testadas.

Para o níquel, Botton (2007) reporta um j_0 de $3,3 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, um valor da mesma ordem de grandeza dos encontrados para ligas contendo níquel, como AISI 316L (131 A/cm^2) e M400 (110 A/cm^2), sugerindo que a presença de níquel nessas ligas influencia

diretamente a cinética da HER. Além disso, o coeficiente de Tafel b_c para o níquel, reportado por Botton (2007) como 92 mV/dec, está próximo ao de algumas ligas metálicas analisadas neste estudo, reforçando o papel do níquel na adsorção e redução de prótons.

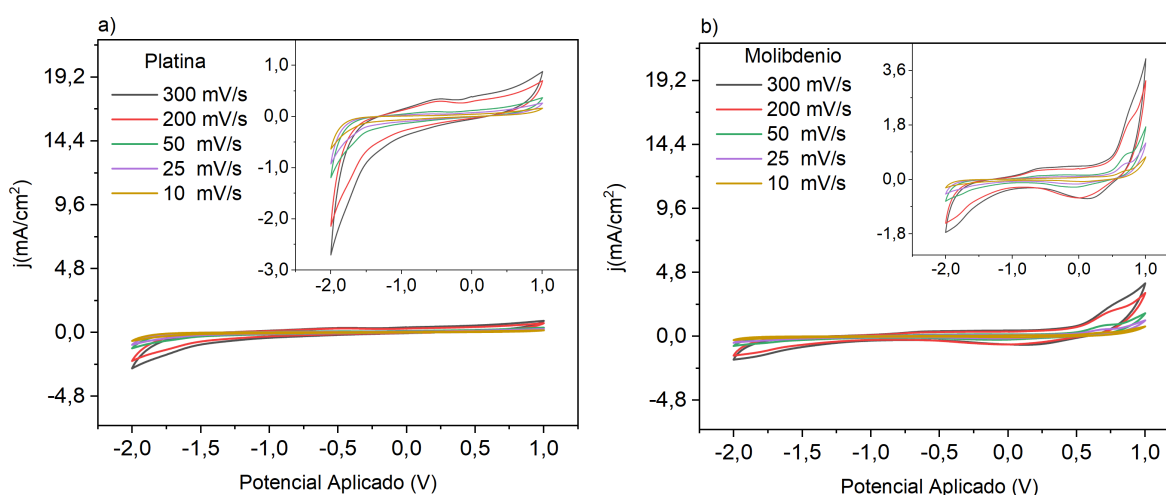
Ao analisar os valores de potencial de equilíbrio experimental (vs. Pt), observa-se que, neste estudo, a platina apresentou -83 mV, enquanto Botton (2007) relatou -189 mV. Essa diferença pode estar associada principalmente à variação na concentração do líquido iônico, influenciando diretamente a formação da camada interfacial e os processos de transferência de carga.

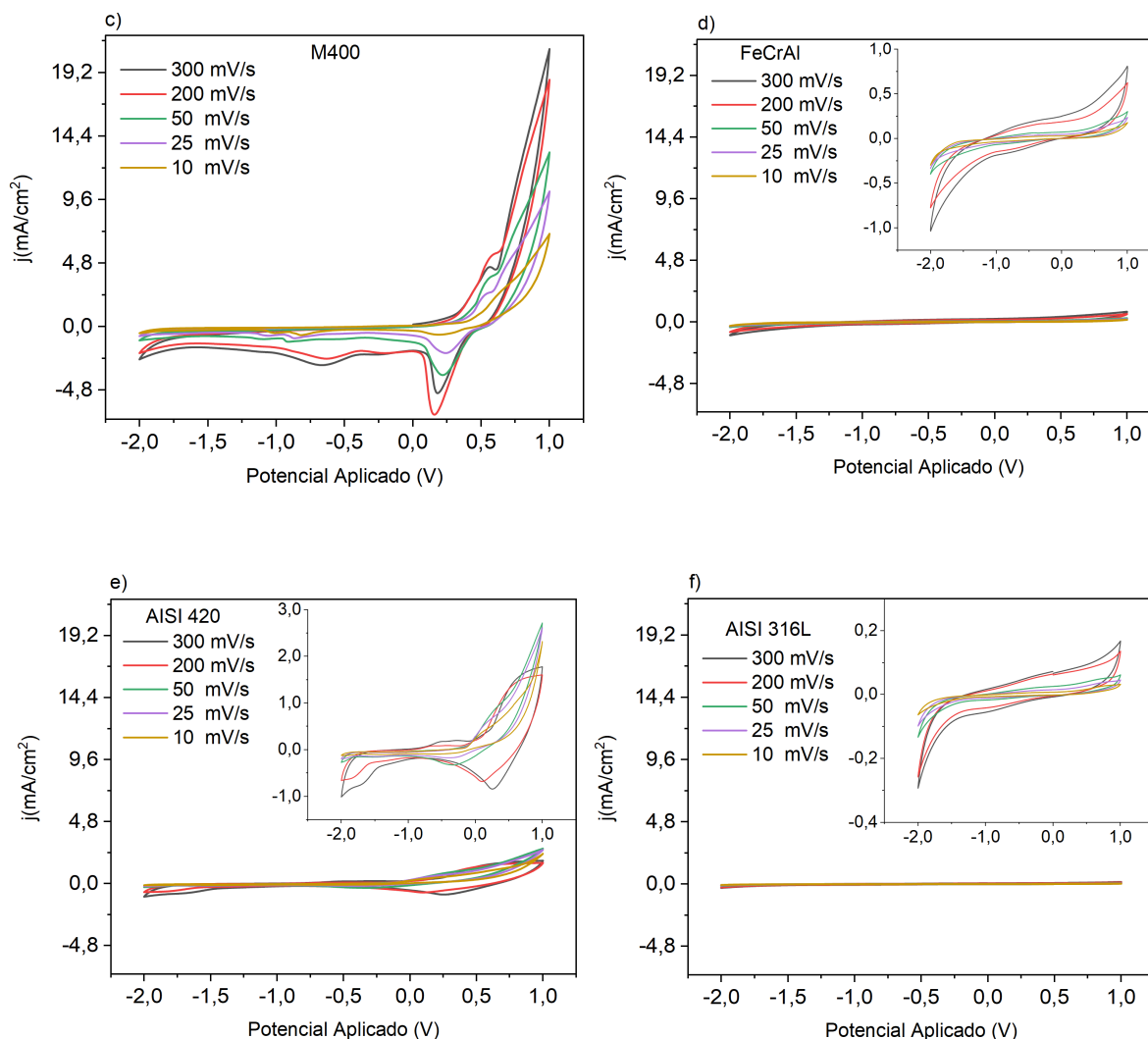
5.2.3 Voltametria Cíclica no líquido iônico BMI.BF₄

A metodologia empregada para a realização das análises de VC no meio de BMI.BF₄ foi idêntica àquela usada nos testes realizados com o TEA-PS.BF₄.

Nos experimentos de VC observados na Figura 14, os eletrodos de trabalho foram os mesmos que já haviam sido testados na metodologia de cronoamperometria, incluindo FeCrAl, molibdênio, platina, M400, AISI 316L, e AISI 420. O potencial aplicado ao eletrodo de trabalho foi varrido em um intervalo que vai de -2,0 a 1,0 V, com uma velocidade de varredura (scan rate) de 300, 200, 50, 25 e 10 mV/s.

Figura 14. Voltametrias cíclicas dos eletrodos com diferentes velocidades de varredura em BMI.BF₄ 0,1 mol/L em água vs EQRPt. Contra eletrodo de platina. (a) Platina; (b) Molibdênio; (c) M400; (d) FeCrAl; (e) AISI 420; (f) AISI 316L.





Fonte: o autor, 2025

A voltametria cíclica dos eletrodos na solução aquosa de BMI.BF₄ (0,1 mol L⁻¹) revelou diferenças significativas na interação dos materiais com o eletrólito, influenciadas pela composição e pela velocidade de varredura.

A platina apresentou comportamento predominantemente capacitivo, com resposta estável e reprodutível em todas as varreduras, sem formação de picos anódicos ou catódicos significativos, indicando alta estabilidade eletroquímica e ausência de processos faradaicos relevantes. A separação entre as curvas em altas velocidades (200 e 300 mV/s) sugere um aumento da resposta capacitiva e uma limitação difusional. Esse comportamento está de acordo De Souza (2006), que descreve que a baixa reatividade da platina nesse eletrólito. O AISI 316L apresentou um comportamento semelhante, com correntes muito baixas e forte passivação, indicando baixa atividade catalítica para a HER, o que reforça sua natureza altamente passiva.

Os eletrodos M400 e AISI 420 apresentaram um pico catódico em torno de 0,25 V,

associado à redução de espécies oxidadas formadas durante a varredura anódica. Esse comportamento, mais evidente em velocidades de varredura altas (≥ 200 mV/s), indica que a cinética redox pode ser influenciada pela composição metálica da liga. No caso do M400, esse efeito se assemelha ao observado para o cobre em Santos et al.(2016), sugerindo que a presença de níquel e cobre afeta sua reversibilidade eletroquímica. Já no AISI 420, a presença de cromo pode aumentar a passivação da superfície, limitando sua resposta em potenciais negativos. Em baixas velocidades (≤ 50 mV/s), esses efeitos se tornam menos pronunciados, pois há mais tempo para estabilização da camada de óxidos e difusão dos íons.

O FeCrAl e o molibdênio apresentaram respostas intermediárias entre oxidação e passivação. O FeCrAl mostrou um aumento gradual da corrente em potenciais positivos, indicando a formação progressiva de óxidos metálicos, sem transições abruptas. Por outro lado, o molibdênio apresentou uma elevação significativa da densidade de corrente em potenciais positivos, sugerindo processos de oxidação-redução mais pronunciados. Esses efeitos foram mais evidentes nas varreduras mais rápidas, quando há menos tempo para a estabilização da camada passiva e maior acúmulo de intermediários redox. Em comparação com a literatura, esses materiais exibiram uma resposta eletroquímica semelhante à do níquel (DA SILVA et al., 2012), sugerindo que apresentam uma cinética de transição mais gradual entre os estados reduzido e oxidado.

O comportamento de FeCrAl, AISI 420 e M400 se aproxima do níquel (DA SILVA et al., 2012) e do cobre (SANTOS et al., 2016), indicando que essas ligas podem ser alternativas viáveis para HER nesse eletrólito. O cobre, segundo Santos et al. (2016), também apresentou um pico catódico próximo a 0,25 V, reforçando a semelhança com M400 e AISI 420.

Já os eletrodos de molibdênio e AISI 316L apresentaram respostas significativamente diferentes. O molibdênio exibiu um aumento expressivo da corrente em potenciais positivos, indicando a formação de óxidos metálicos, mas com uma resposta mais dependente da passivação do que do que a do níquel reportada em Da Silva (2012). O AISI 316L mostrou-se altamente passivo, com correntes muito baixas e ausência de picos evidentes, comportamento semelhante ao do ouro em Santos et al. (2016), confirmando que esse material mantém uma forte barreira contra reações eletroquímicas na HER.

Essa análise confirma que FeCrAl, AISI 420 e M400 são os eletrodos mais promissores para HER em BMI.BF₄, pois exibem transições bem definidas entre estados

metálicos e oxidados, indicando um equilíbrio entre reatividade e estabilidade.

5.2.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica em BMI.BF₄

A metodologia aplicada para a EIE no líquido iônico BMI.BF₄ seguiu rigorosamente os mesmos parâmetros e condições experimentais utilizados para os ensaios no líquido iônico TEA-PS.BF, assegurando a reprodutibilidade e permitindo uma comparação direta entre os dois meios. Os diagramas de Nyquist e Bode obtidos a partir do EIE podem ser observados nas figuras 15 e 16.

Figura 15. Diagrama de Nyquist dos eletrodos com diferentes potenciais em BMI.BF₄ 0,1 mol/L em água a (a) -1,7 V; (b) -1,5 V.

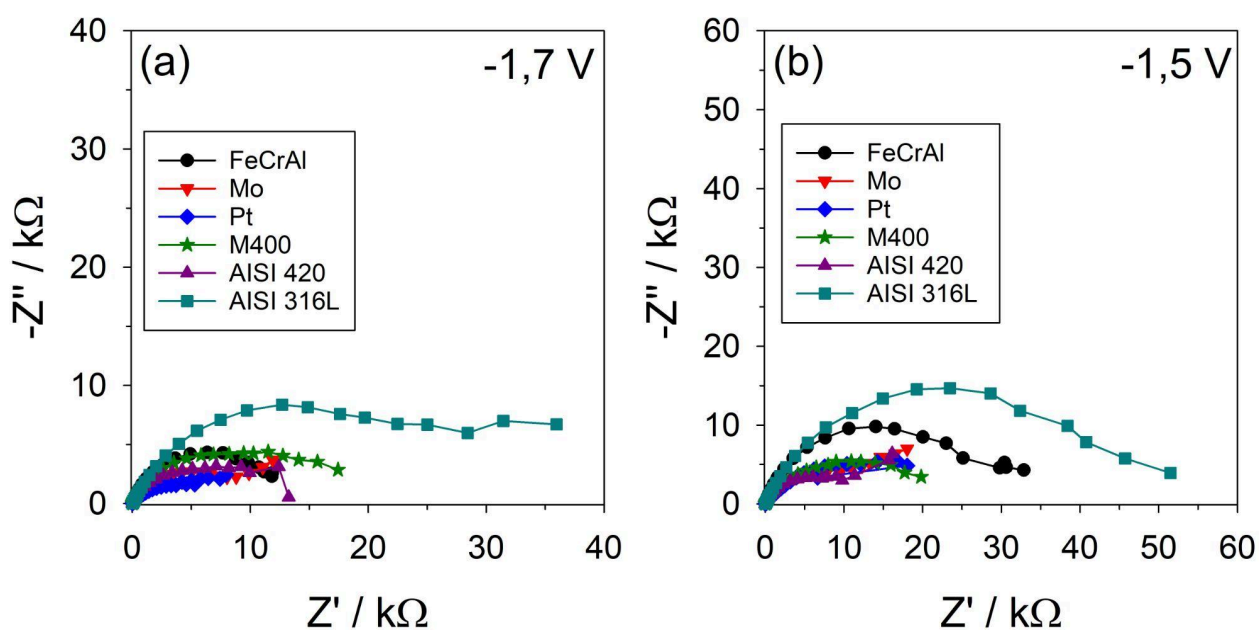
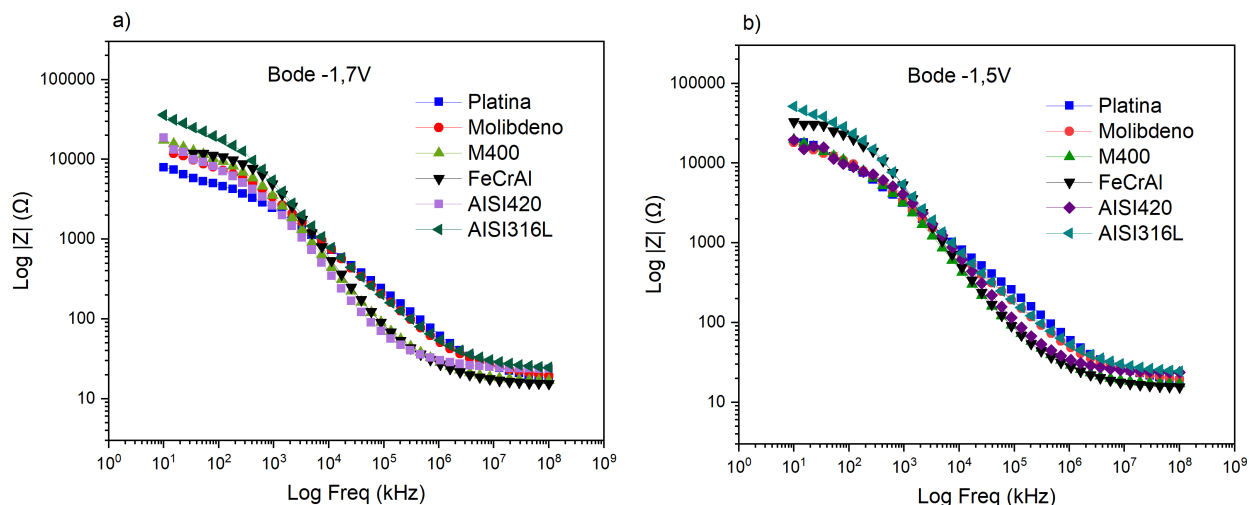


Figura 16. Diagrama de Bode dos eletrodos com diferentes potenciais em BMI.BF₄ 0,1 mol/L em água a (a) -1,7 V (b) -1,5 V.



Fonte: o autor, 2025

Em -1,7 V, os eletrodos FeCrAl, Molibdênio, AISI 420, M400 e Platina apresentam valores de resistência bastante próximos, sugerindo que a cinética da HER nesses materiais é semelhante nesse potencial. No entanto, o AISI 316L exibe a maior resistência, indicando que enfrenta maiores desafios na transferência de carga.

Já em -1,5 V, o comportamento geral se mantém, com FeCrAl, molibdênio, AISI 420 e platina ainda apresentando resistências semelhantes. No entanto, o FeCrAl exibe um aumento na resistência em comparação com -1,7 V, indicando que sua atividade catalítica se torna menos favorável nesse potencial específico. O AISI 316L continua sendo o eletrodo com a maior resistência em ambos os potenciais, sugerindo que, no BMI.BF₄, a interação desse material com o eletrólito pode estar limitando a transferência de carga durante a HER.

O M400, além de apresentar uma das menores resistências em -1,7 V, obteve a maior produção de hidrogênio nesse potencial (16,9 mL/cm²) e manteve um excelente desempenho em -1,5 V (5,0 mL/cm²) com uma eficiência de 97,4%, consolidando-se como o melhor eletrodo neste eletrólito.

O AISI 316L, apesar de apresentar a maior resistência, foi o segundo melhor eletrodo em termos de produção de hidrogênio sugerindo que outros fatores (como propriedades catalíticas ou adsorção de intermediários) podem estar favorecendo a HER, atingindo 10,5 mL/cm² em -1,7 V e mantendo uma eficiência elevada de 93,5%. Isso sugere que, apesar dos desafios enfrentado na transferência de carga, sua conversão eletroquímica foi eficiente.

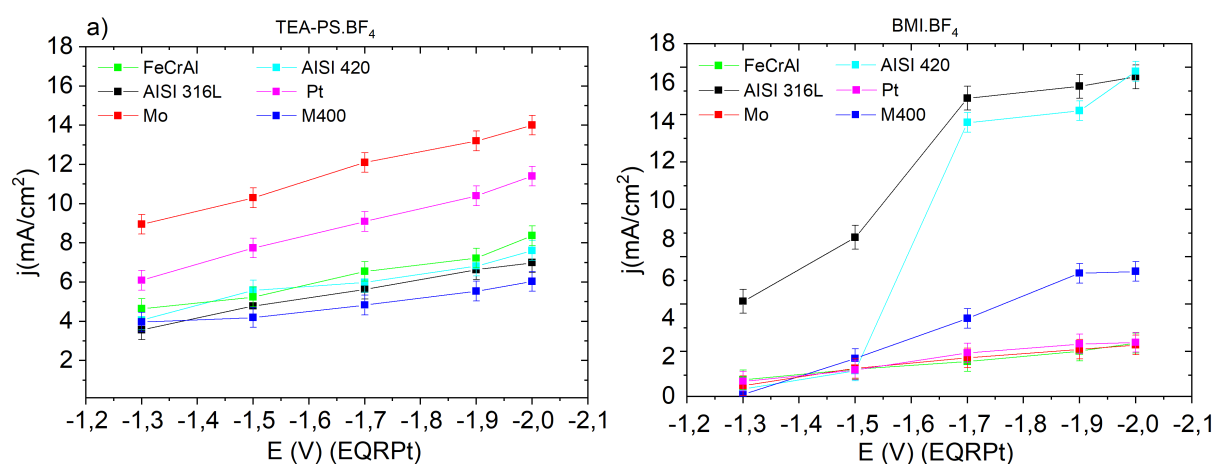
Já o AISI 420, também apresentando uma baixa resistência, obteve uma produção de hidrogênio considerável, especialmente em $-1,7\text{ V}$ ($7,3\text{ mL/cm}^2$) com eficiência de $93,9\%$, sendo o terceiro melhor eletrodo no BMI.BF₄. Esse resultado indica que sua atividade catalítica é razoável, mas inferior à do M400 e do AISI 316L.

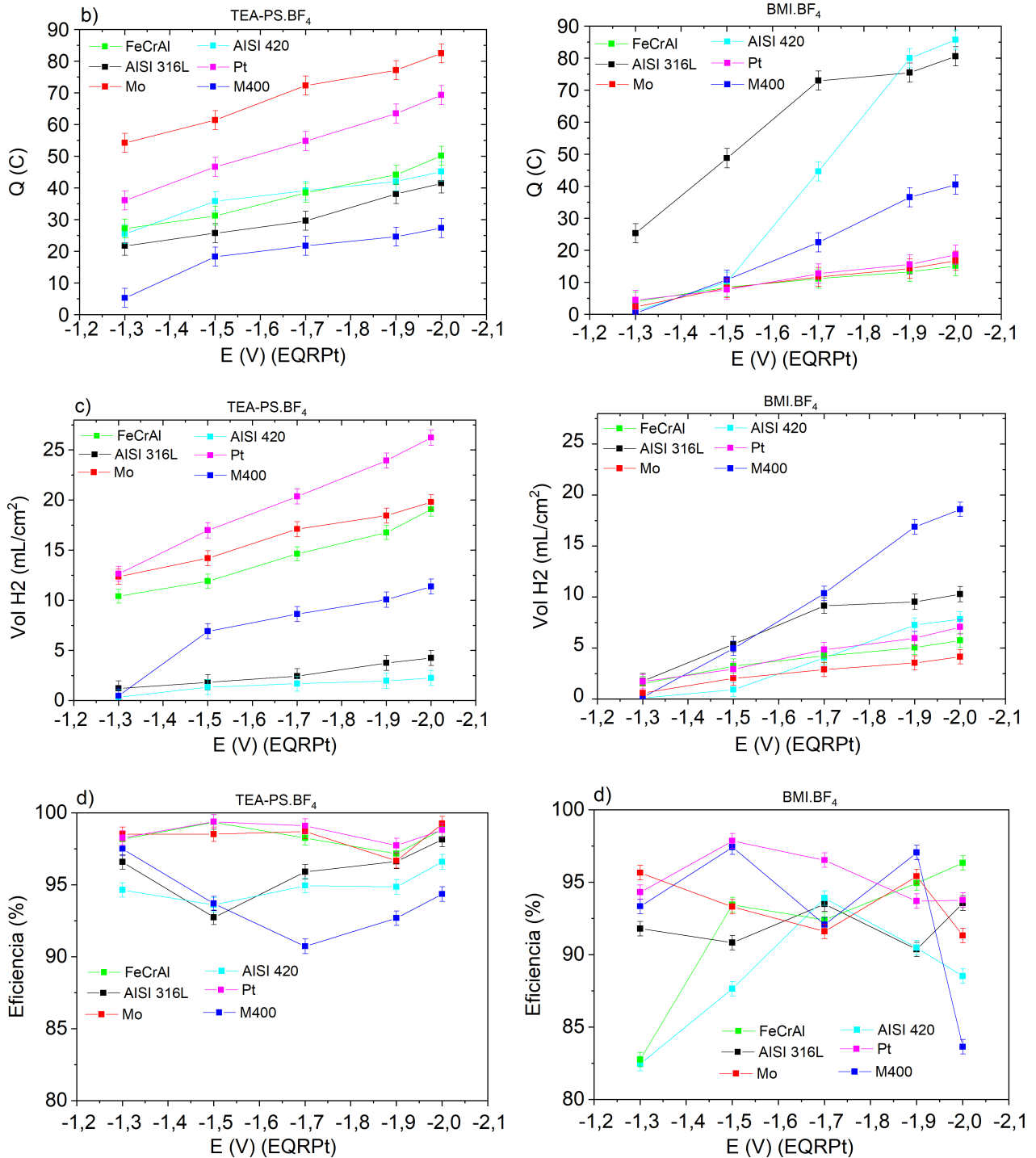
Os eletrodos de platina, molibdênio e FeCrAl, apesar de apresentarem resistências semelhantes às dos eletrodos M400, AISI 316L e AISI 420, exibiram uma produção de volume de hidrogênio menor. Esse comportamento pode estar relacionado a efeitos interfaciais, como formação de camadas, ou barreiras cinéticas na transferência de carga. Dessa forma os eletrodos M400, AISI 316L e AISI 420 são os mais indicados para a produção de hidrogênio no LI BMI.BF₄.

5.3 COMPARAÇÃO DE RESULTADOS

Para uma melhor compreensão dos resultados obtidos por cronoamperometria, foram elaborados gráficos comparativos entre os diferentes líquidos iônicos utilizados, conforme apresentado na Figura 17. Esses gráficos permitem visualizar de forma clara a influência do eletrólito na densidade de corrente, carga gerada, volume de hidrogênio produzido e eficiência eletroquímica dos eletrodos testados.

Figura 17. Comparativo de Parâmetros Eletroquímicos em TEA-PS.BF₄ e BMI.BF₄. (a) Densidade de corrente; (b) Carga; (c) Volume de H₂ produzido; (d) Eficiência.





Fonte: o autor, 2025

Os gráficos de densidade de corrente ilustram o comportamento eletrocatalítico dos diferentes eletrodos em função do potencial aplicado nos líquidos iônicos TEA-PS.BF₄ e BMI.BF₄. No TEA-PS.BF₄, o molibdênio e a platina apresentaram os maiores valores de densidade de corrente, indicando elevada atividade para a HER. Em contraste, no meio BMI.BF₄, observa-se uma inversão no desempenho relativo, os aços AISI 316L e AISI 420 apresentaram aumentos expressivos na densidade de corrente em potenciais mais

negativos, superando inclusive a platina, o que sugere maior compatibilidade com esse eletrólito.

Os gráficos de carga acumulada refletem a quantidade total de carga transferida durante a HER, e apresentam um comportamento coerente com as curvas de densidade de corrente. No TEA-PS.BF₄, novamente o molibdênio e a platina se destacam, enquanto no BMI.BF₄, os eletrodos de AISI 316L e AISI 420 apresentaram desempenho superior, acumulando maiores quantidades de carga.

Os gráficos de volume de hidrogênio gerado por centímetro quadrado revelam tendências distintas entre os dois líquidos iônicos. No TEA-PS.BF₄, a platina e o molibdênio mantêm sua superioridade, seguidos pela liga FeCrAl, o que confirma sua elevada capacidade catalítica. Já no BMI.BF₄, o eletrodo M400 apresenta um desempenho excepcional, com os maiores volumes de hidrogênio em potenciais mais negativos, sugerindo uma sinergia favorável com esse eletrólito, seguido pelo AISI 316L.

Os gráficos de eficiência revelam comportamentos distintos entre os dois líquidos iônicos analisados. No TEA-PS.BF₄, observa-se uma distribuição mais estável e “linear” dos dados, com todos os eletrodos apresentando eficiências superiores a 90%, indicando boa reprodutibilidade e desempenho consistente na produção de hidrogênio. Por outro lado, no BMI.BF₄, o comportamento foi mais disperso e menos previsível, com alguns eletrodos, como o FeCrAl, AISI 420 e M400, atingindo eficiências próximas a 80%. Essa instabilidade sugere uma menor compatibilidade de certos metais com esse eletrólito, possivelmente devido à sua natureza físico-química ou à formação de produtos intermediários que afetam o rendimento da reação.

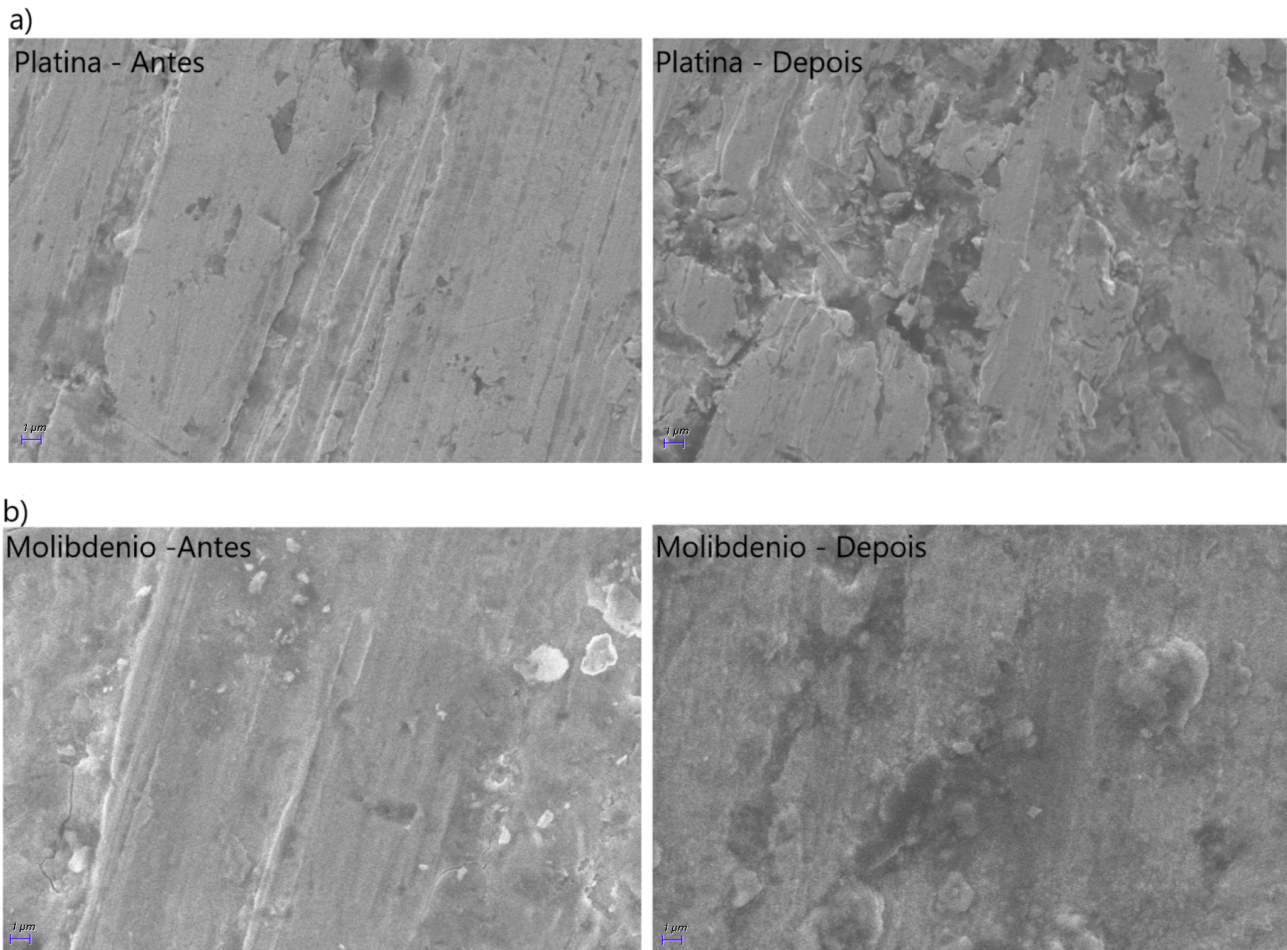
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A MEV foi utilizada para avaliar as superfícies dos eletrodos antes e depois das medições realizadas nos líquidos iônicos, TEA-PS.BF₄ e BMI.BF₄. As análises foram conduzidas com o objetivo de identificar mudanças estruturais, como corrosão, formação de filmes ou modificações topográficas, que possam ter ocorrido durante os experimentos de HER e durante os ensaios eletroquímicos.

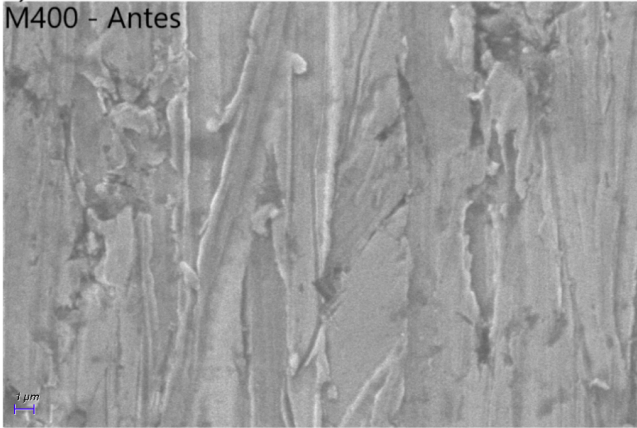
Para cada eletrodo, foram feitas micrografias em alta resolução com uma magnificação de 10 mil vezes, observadas na Figura 18, que permitem a visualização das características da superfície em diferentes etapas. Antes das medições, os eletrodos

foram analisados para caracterizar sua superfície inicial, identificando possíveis irregularidades, porosidades ou características inerentes ao material. Após os experimentos, os mesmos eletrodos foram analisados novamente para investigar, mudanças topográficas como rugosidade, fissuras, ou formação de camadas superficiais, bem como a presença de corrosão, que podem ser indícios de degradação localizada ou de uniformidade da superfície.

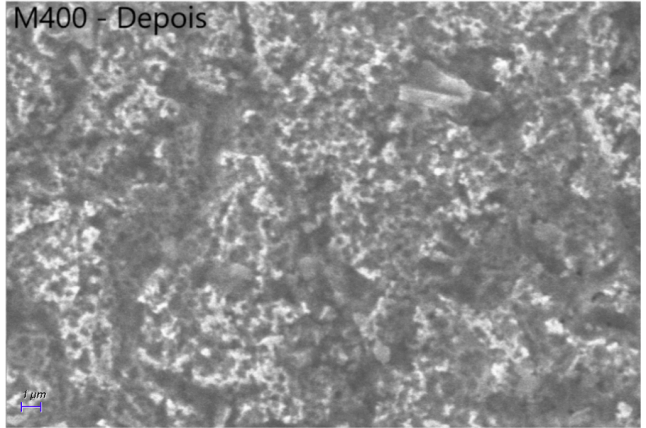
Figura 18. Micrografias de MEV com magnificação de 10.00kx das superfícies dos eletrodos antes e depois das análises eletroquímicas realizadas nos líquidos iônicos TEA-PS.BF₄ e BMI.BF₄. (a) Platina; (b) Molibdênio; (c) M400; (d) FeCrAl; (e) AISI 420; (f) AISI 316L.



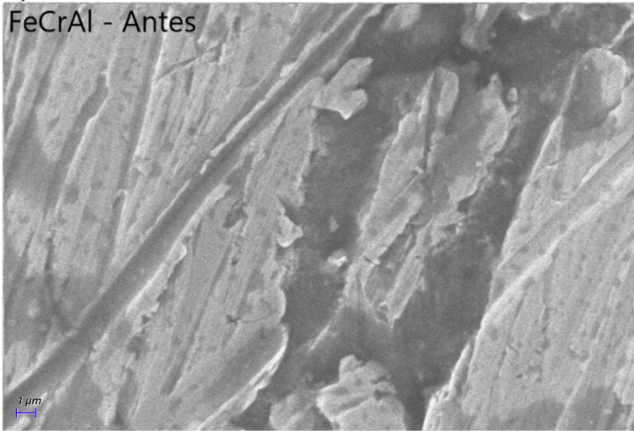
c)
M400 - Antes



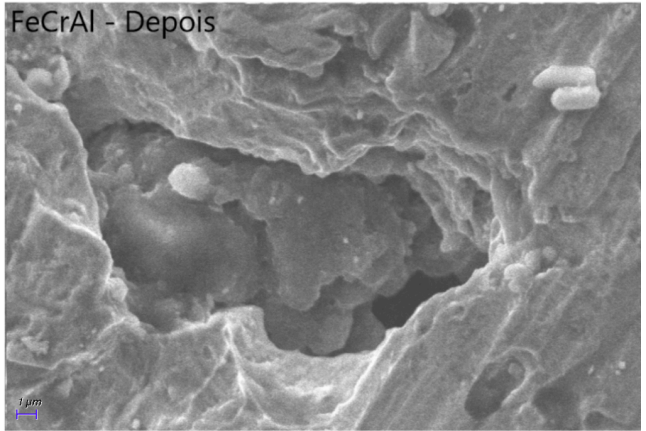
M400 - Depois



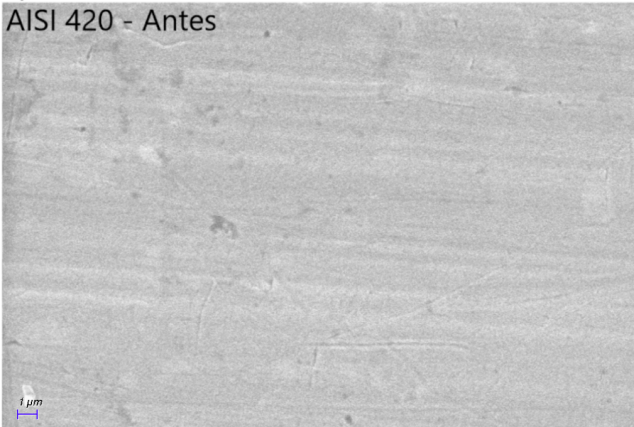
d)
FeCrAl - Antes



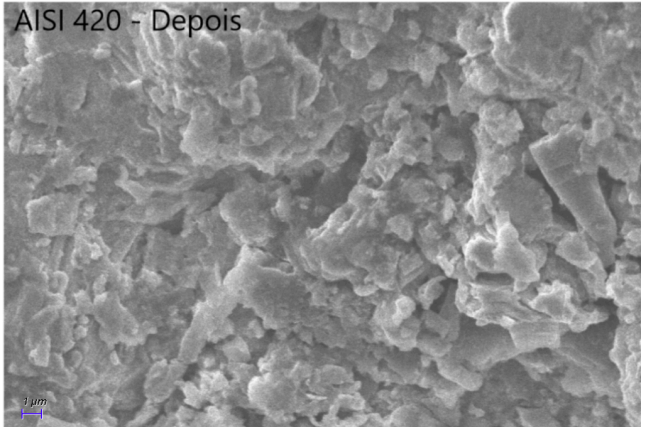
FeCrAl - Depois

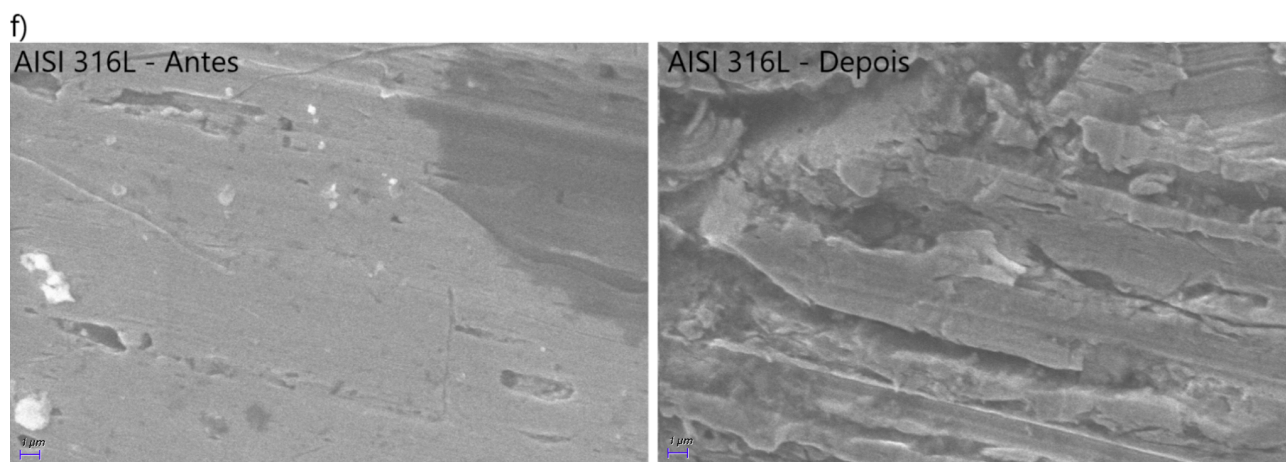


e)
AISI 420 - Antes



AISI 420 - Depois





Fonte: o autor, 2025

A análise das micrografias de MEV da platina antes e depois dos testes eletroquímicos revela mudanças significativas em sua morfologia. Antes da reação, a superfície da platina apresenta uma estrutura relativamente lisa, com marcas de usinagem e poucas irregularidades. Após os experimentos eletroquímicos, observa-se um aumento na rugosidade, com a presença de regiões fragmentadas e um aspecto mais irregular. Essas mudanças indicam um possível efeito da HER sobre a superfície do eletrodo, resultando em modificações morfológicas devido ao desprendimento contínuo de bolhas gasosas. Esse fenômeno pode levar à remoção de camadas superficiais, expondo novas áreas do material e aumentando a rugosidade. Além disso, a formação de depósitos ou pequenas fissuras pode estar associada a processos de adsorção/dessorção ou até mesmo à interação com os componentes do eletrólito.

A comparação entre as micrografias de MEV do molibdênio antes e depois dos testes eletroquímicos revela mudanças superficiais sutis, mas relevantes para a avaliação de sua estabilidade durante a HER. Antes das análises, a superfície do molibdênio exibe marcas de usinagem e algumas irregularidades pontuais, provavelmente decorrentes do processo de polimento ou da presença de impurezas. Após os experimentos eletroquímicos, observa-se um aumento na presença de depósitos dispersos, além de um ligeiro escurecimento da textura superficial. Ao contrário da platina, que apresentou uma modificação mais evidente na morfologia, o molibdênio manteve uma estrutura relativamente íntegra, o que pode indicar uma maior resistência à degradação eletroquímica. No entanto, os depósitos observados podem estar relacionados à formação de produtos secundários da reação, como óxidos ou hidróxidos de molibdênio, o que pode influenciar na eficiência da HER ao longo do tempo. A menor degradação visível sugere

que o molibdênio pode ter uma boa estabilidade estrutural no eletrólito utilizado.

Antes dos experimentos, a superfície do M400 apresentava marcas do processo de usinagem e uma textura relativamente homogênea. No entanto, após os testes eletroquímicos, observou-se um aumento significativo na rugosidade e na heterogeneidade da superfície, com a presença de regiões mais escuras e dispersas, características típicas da formação de pites. A corrosão por pite ocorre quando há uma quebra da camada passiva protetora, geralmente devido à presença de íons agressivos no eletrólito ou a potenciais eletroquímicos que favorecem a nucleação de regiões anódicas localizadas. No caso do M400, essa degradação pode estar associada à dissolução seletiva de alguns de seus elementos constituintes, como níquel e cobre, que podem ser lixiviados na interface eletrodo/eletrólito. Esse tipo de degradação pode comprometer a estabilidade do eletrodo em aplicações de longa duração, reduzindo sua eficiência na HER.

O MEV do FeCrAl mostra que, antes dos experimentos, a superfície apresentava marcas de usinagem e uma estrutura relativamente uniforme. No entanto, após os testes, foi observada a formação de uma grande cavidade, possivelmente resultante de um processo de corrosão por pite profunda ou mesmo de corrosão intergranular. A degradação intensa pode estar associada à dissolução seletiva dos elementos da liga, especialmente alumínio e ferro, que tendem a formar óxidos e hidróxidos em ambientes eletroquímicos agressivos. Esse tipo de corrosão pode ser acelerado em potenciais elevados, quando há ruptura da camada passiva, permitindo que a solução eletrolítica ataque seletivamente regiões da superfície. Além disso, a presença de precipitados na cavidade sugere a deposição de produtos de corrosão, o que pode indicar um mecanismo de degradação associado a processos de oxidação-redução locais. Essa corrosão severa compromete a estabilidade do FeCrAl para aplicações prolongadas na HER, sugerindo que a durabilidade pode ser um fator limitante.

O MEV do AISI 420 mostra que antes dos experimentos, a superfície do aço inoxidável 420 apresenta um aspecto relativamente homogêneo, com marcas de usinagem discretas e uma textura uniforme. No entanto, após a exposição às condições eletroquímicas, a superfície sofre uma modificação drástica, caracterizada pela formação de uma camada porosa e irregular, possivelmente composta por produtos de corrosão. Esse comportamento pode estar associado à dissolução seletiva do cromo e do ferro, resultando na precipitação de óxidos e hidróxidos na superfície, o que é característico de ligas contendo alto teor de cromo em ambientes agressivos. A morfologia observada

sugere que ocorreu uma corrosão generalizada ou até mesmo uma corrosão por pite incipiente, que promoveu a formação de uma camada de produtos de corrosão que pode atuar como uma barreira parcial para a reação de evolução de hidrogênio (HER). Esse tipo de degradação compromete a estabilidade do AISI 420 em aplicações eletroquímicas prolongadas, indicando que, apesar de sua resistência mecânica, sua durabilidade sob condições eletroquímicas severas pode ser limitada.

No AISI 316L antes dos testes, a superfície do aço apresenta um aspecto relativamente liso, com marcas de usinagem bem definidas e algumas irregularidades superficiais típicas do processo de preparação mecânica. No entanto, após a exposição às condições eletroquímicas, observa-se uma degradação notável da superfície, caracterizada pelo aumento da rugosidade e pela formação de fissuras e regiões com desprendimento de material. Esse comportamento pode estar associado à dissolução preferencial de alguns constituintes da liga, particularmente níquel e ferro, o que leva ao enriquecimento da superfície em cromo e possivelmente à formação de óxidos ou hidróxidos. A presença de fissuras e regiões mais degradadas sugere que a HER pode ter sido acompanhada por processos corrosivos localizados, como corrosão intergranular ou a corrosão sob tensão. Apesar dessas modificações, a estrutura geral do eletrodo parece manter uma integridade relativamente alta em comparação com outros materiais analisados, sugerindo que o AISI 316L, embora apresente sinais de degradação superficial, ainda manteve uma boa estabilidade mecânica após os testes.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foi realizado um estudo abrangente sobre o desempenho de metais comerciais como eletrodos para a produção de hidrogênio utilizando os líquidos iônicos TEA-PS.BF₄ e BMI.BF₄ como eletrólitos. As análises incluíram caracterizações eletroquímicas, como cronoamperometria, curvas de Tafel, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica, bem como estudos estruturais e morfológicos por meio de microscopia eletrônica de varredura. Essas técnicas permitiram avaliar a eficiência catalítica, a estabilidade e o comportamento eletroquímico de diferentes materiais.

No BMI.BF₄, os melhores eletrodos em termos de produção de hidrogênio foram o AISI 316L e o M400. Nas imagens de MEV, o AISI 316L mostrou pouca corrosão ou degradação na superfície do eletrodo, destacando-se como uma alternativa viável para aplicações de longo prazo. Por outro lado, o M400 apresentou significativa corrosão superficial e oxidação por pites, inviabilizando sua utilização para aplicações de longo prazo, apesar do bom desempenho inicial.

No TEA-PS.BF₄, os melhores eletrodos em termos de produção de hidrogênio (desconsiderando a platina, que foi o melhor, mas cujo objetivo é encontrar alternativas mais econômicas) foram o molibdênio e a liga FeCrAl. O molibdênio apresentou boa resistência à corrosão e à oxidação nas análises de MEV, o que indica sua adequação para uso prolongado. No entanto, a liga FeCrAl mostrou alta corrosão e degradação superficial, o que a limita como eletrodo de longo uso para HER.

As análises EIE reforçam esses resultados, mostrando que os materiais com menor R_{ct} tiveram melhor desempenho na produção de hidrogênio, exceto no caso do AISI 316L, que apresentou a maior resistência e uma das maiores produções de hidrogênio, já que altos valores de R_{ct} refletem a dificuldade em realizar a HER de forma eficiente. Esses dados, aliados aos resultados de voltametria cíclica, indicam que os materiais com respostas mais estáveis e correntes de pico mais pronunciadas, como o AISI 316L, apresentam melhor desempenho eletroquímico e resistência à degradação.

As curvas de Tafel também evidenciaram diferenças importantes entre os materiais. No TEA-PS.BF₄, os menores valores de sobrepotencial e as maiores densidades de corrente para o molibdênio e o FeCrAl indicaram alta atividade catalítica inicial. No entanto, a instabilidade evidenciada nas imagens de MEV para o FeCrAl

compromete sua aplicação a longo prazo. No BMI.BF₄, o AISI 316L destacou-se novamente por apresentar uma combinação de baixa resistência à polarização e alta estabilidade superficial, conforme mostrado nas análises de MEV.

A comparação entre os dois líquidos iônicos revelou que o TEA-PS.BF₄ proporcionou melhores resultados em termos de estabilidade e eficiência eletroquímica para a maioria dos eletrodos testados. O BMI.BF₄, embora tenha apresentado maior interação com óxidos metálicos, mostrou a formação de subprodutos que impactaram negativamente a eficiência global.

Conclui-se que os eletrodos mais eficientes para a produção de hidrogênio no LI TEA-PS.BF₄ foram o molibdênio e o FeCrAl. No LI BMI.BF₄, os eletrodos que apresentaram melhor desempenho foram o M400 e o AISI 316L.

Sugestões para Trabalhos Futuros

Futuros estudos podem focar na otimização de materiais alternativos, investigando revestimentos ou dopagens nos eletrodos com resultados relevantes sendo eles o M400, AISI 316L, FeCrAl e molibdênio para melhorar a resistência à corrosão e aumentar a atividade catalítica.

Recomenda-se também a exploração de novos líquidos iônicos que combinem alta condutividade iônica e maior estabilidade química para ampliar a janela operativa e reduzir os impactos de degradação.

Análises de longo prazo, com estudos de ciclagem prolongada, devem ser realizadas para entender melhor os mecanismos de degradação e prever a durabilidade dos materiais em aplicações reais.

Além disso, é essencial investigar a viabilidade econômica e ambiental de eletrodos alternativos em sistemas reais de produção de hidrogênio, considerando custos de produção e impactos ambientais.

Conclui-se que o presente trabalho oferece uma base sólida para o desenvolvimento de eletrodos mais sustentáveis e eficientes para a produção de hidrogênio em meios de líquidos iônicos. Embora a platina ainda seja o padrão-ouro, os resultados obtidos com metais alternativos abrem perspectivas para aplicações mais acessíveis e ambientalmente sustentáveis.

REFERÊNCIAS

- AMARAL, L. et al. Room Temperature Ionic Liquids as Electrolyte Additives for the HER in Alkaline Media. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 164, n. 4, p. F427–F432, 1 jan. 2017.
- ARMAND, M. et al. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nature Materials*, v. 8, n. 8, p. 621–629, 1 ago. 2009.
- AYA, N.; LATTIEFF, A. Nickel and titanium metals for the hydrogen evolution reaction in water electrolysis: A comparative study. *Journal of Pure Science*, v. 28, n. 1, p. 66–74, 20 fev. 2023.
- BABUCCI, M. et al. Interactions of [BMIM][BF₄] with Metal Oxides and Their Consequences on Stability Limits. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 36, p. 20089–20102, set. 2016.
- BALAT, M. Possible Methods for Hydrogen Production. Energy Sources, **Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 31, n. 1, p. 39–50, 25 nov. 2008.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. Electrochemical methods fundamentals and applications. *New York: John Wiley & Sons*, 2001.
- BOTTON, J. P. *Líquidos iônicos como eletrólitos para reações eletroquímicas*. 2007. 198 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, 2007.
- CARMO, M. et al. A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 12, p. 4901–4934, 6 jan. 2021.
- CLAROS, S.A.A. *Influência do líquido iônico TEA-PS.BF₄ no poli (benzimidazol) para aplicação em células a combustível do tipo PEMFC*. 2022. 150 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território, Foz do Iguaçu, 2022.

CLIMENT, V.; FELIU, J. M. Cyclic Voltammetry. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, p. 48–74, 2018.

COLLI, A. N.; GIRAULT, H. H.; BATTISTEL, A. Non-Precious Electrodes for Practical Alkaline Water Electrolysis. *Materials*, v. 12, n. 8, p. 1336, 24 abr. 2019.

DA SILVA, F. T. et al. Electrochemical behavior of nickel in electrolytes based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid for capacitor applications. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 16, n. 10, p. 3237–3244, 13 maio 2012.

DAILY METAL PRICE. Disponível em:

https://www.dailymetalprice.com/metalprices.php?c=mo&u=kg&d=20#google_vignette.

Acesso em: 9 fev. 2025.

DE SOUZA, R. F. et al. Dialkylimidazolium ionic liquids as electrolytes for hydrogen production from water electrolysis. *Electrochemistry Communications*, v. 8, n. 2, p. 211–216, fev. 2006.

DE SOUZA, R. F. et al. Electrochemical hydrogen production from water electrolysis using ionic liquid as electrolytes: Towards the best device. *Journal of Power Sources*, v. 164, n. 2, p. 792–798, fev. 2007.

FAN, C.; PIRON, D. L. Electrodeposition as a means of producing large-surface electrodes required in water electrolysis. *Surface and Coatings Technology*, v. 73, n. 1-2, p. 91–97, jul. 1995.

FECRAL ALLOY PRICE, 2025, Fecral Alloy Price Manufacturers & Suppliers | Made-in-China.com. Disponível em:

https://www.made-in-china.com/products-search/hot-china-products/Fecral_Alloy_Price.html. Acesso em: 9 fev. 2025.

FIEGENBAUM, F. et al. Hydrogen production by water electrolysis using tetra-alkyl-ammonium-sulfonic acid ionic liquid electrolytes. *Journal of Power Sources*, v. 243, p. 822–825, dez. 2013.

GABRIELLI, C. et al. Investigation of Hydrogen Adsorption and Absorption in Palladium Thin Films. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 151, n. 11, p. A1937–A1937, 1 jan. 2004.

GLENN, A. G.; JONES, P. B. Thermal stability of ionic liquid BMI(BF₄) in the presence of nucleophiles. *Tetrahedron letters*, v. 45, n. 37, p. 6967–6969, 1 set. 2004.

GÓES, M. S.; PADILHA, J. C.; SHAHBAZ, R.; ZERDA, E. E.; GOMES, G. J. Electrochemical analysis of metal alloys as an alternative for H₂ gas production in BMI.BF₄ ionic liquid electrolyte. *Reportes Científicos de la FACEN*, v. 15, Suplemento A, p. 55-57.

GÓES, M. S. *Análise de nanoestruturas por espectroscopia de impedância para células fotoeletroquímicas*. 2010. 183 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Araraquara, 2010.

G. ALVARADO-MACÍAS; FUENTES-ACEITUNO, J. C.; A. SALINAS-RODRÍGUEZ. A Kinetic Study of The Hydrogen Evolution Reaction in Phosphoric Acid Solutions with Iron and Manganese Phosphatized Steel Cathodes. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, v. 17, n. 2, p. 113–122, 15 abr. 2014.

LIMA, D. W. et al. Effect of different carbon supports for Ni particles for the HER in tetra-alkylammonium-sulfonic acid media. *International Journal of Energy Research*, 12 ago. 2019.

LIU, H.; YU, H. Ionic liquids for electrochemical energy storage devices applications. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 35, n. 4, p. 674–686, abr. 2019.

LIU, W. et al. The Production and Application of Hydrogen in Steel Industry. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, n. 17, 6 jan. 2021.

LIVE PLATINUM PRICE CHARTS | PLATINUM PRICE PER OUNCE. Disponível em: <https://www.apmex.com/platinum-price>. Acesso em: 9 fev. 2024.

MACFARLANE, D. R. et al. Ionic liquids and their solid-state analogues as materials for energy generation and storage. *Nature Reviews Materials*, v. 1, n. 2, 12 jan. 2016.

MAROZZI, C. A.; GENNERO, M. R.; CHIALVO, A. C. Analysis of the applicability of short time chronoamperometry for the kinetic study of the hydrogen oxidation reaction. *Electrochimica Acta*, v. 112, p. 68–73, 29 ago. 2013.

BECKER, M. R.; ARGUELLO, S. A.; PADILHA, C. P.. Hydrogen production by water electrolysis using TEA.PS-BF₄ ionic liquid and alternative electrocatalysts. ***International Journal of Advanced Engineering Research and Science***, v. 9, n. 9, p. 191–196, 1 Jan. 2022.

MONEL 400 TUBE PRICE LIST, Alloy 400 Tubing Price India. Disponível em: <https://www.fastwell.in/monel-alloy-400-tube-tubing-price-list.html>. Acesso em: 9 fev. 2025.

MONIRUZZAMAN, M. et al. Recent advances of enzymatic reactions in ionic liquids. ***Biochemical Engineering Journal***, v. 48, n. 3, p. 295–314, 15 fev. 2010.

MORALES-GUIO, C. G. et al. Hydrogen evolution from a copper(I) oxide photocathode coated with an amorphous molybdenum sulphide catalyst. ***Nature Communications***, v. 5, n. 1, 8 jan. 2014.

NORSKOV, J. K.; CHRISTENSEN, C. H. Toward Efficient Hydrogen Production at Surfaces. ***Science***, v. 312, n. 5778, p. 1322–1323, 2 jun. 2006.

PADILHA, J. C. et al. Study of molybdenum electrodes for hydrogen evolution reaction. ***Journal of Power Sources***, v. 194, n. 1, p. 482–485, 24 abr. 2009.

REZA K. S.; ALI R. M.. Kinetics of hydrogen evolution reaction on nanocrystalline electrodeposited Ni₆₂Fe₃₅C₃ cathode in alkaline solution by electrochemical impedance spectroscopy. ***Electrochimica Acta***, v. 53, n. 2, p. 426–433, 1 dez. 2007.

DE SOUZA et al. Molybdenum electrodes for hydrogen production by water electrolysis using ionic liquid electrolytes. ***Electrochemistry communications***, v. 10, n. 11, p. 1673–1675, 1 nov. 2008.

SANTOS, D. M. F.; SEQUEIRA, C. A. C.; FIGUEIREDO, J. L. Hydrogen production by alkaline water electrolysis. ***Química Nova***, v. 36, n. 8, p. 1176–1193, 2013.

SANTOS, V. O. et al. The electrochemical reduction of CO₂ on a copper electrode in 1-n-butyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate (BMI.BF₄) monitored by surface-enhanced Raman scattering (SERS). ***Journal of Raman Spectroscopy***, v. 47, n. 6, p. 674–680, 14 jan. 2016.

SHIH, A. J. et al. Water electrolysis. **Nature Reviews Methods Primers**, v. 2, n. 1, p. 1–19, 27 out. 2022.

SHIOKAWA, F. et al. Durable high-entropy non-noble metal anodes for neutral seawater electrolysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 479, p. 147862, 1 jan. 2024.

SMOLINKA, T. FUELS – HYDROGEN PRODUCTION | **Water Electrolysis. Elsevier eBooks**, p. 394–413, 1 jan. 2009.

WAHYUNI M. et al. Effect of PWM Signal on Hydrogen Production Using Hoffman Voltameter Methods. **Advanced science letters**, v. 23, n. 12, p. 11897–11901, 1 dez. 2017.

WANG, Y. et al. Monolayered Platinum Nanoparticles as Efficient Electrocatalysts for the Mass Production of Electrolyzed Hydrogen Water. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, 23 jun. 2020.

YUVARJ, A. L.; SANTHANARAJ, D. A Systematic Study on Electrolytic Production of Hydrogen Gas by Using Graphite as Electrode. **Materials Research**, v. 17, n. 1, p. 83–87, 24 set. 2013.

ZHANG, Q. et al. High-entropy alloys in water electrolysis: Recent advances, fundamentals, and challenges. **Science China. Materials**, v. 66, n. 5, p. 1681–1701, 27 mar. 2023.

ZHANG, Q. et al. Preparation of high entropy alloys and application to catalytical water electrolysis. **APL Materials**, v. 10, n. 7, p. 070701, 1 jul. 2022.

316L STAINLESS STEEL SHEET, A240 Type 316L Plate, S31603 Strip Supplier. Disponível em: <https://www.sambhavpipes.com/316l-stainless-steel-sheet.html>. Acesso em: 9 fev. 2025.

420 STAINLESS STEEL SHEET, A240 Type 420 Plate, S42000 Strip Supplier. Disponível em: <https://www.tritonalloysinc.com/420-stainless-steel-sheet.html>. Acesso em: 9 fev. 2025.