

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CAMPUS DE FOZ DO IGUAÇU
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA ELÉTRICA E COMPUTAÇÃO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CARACTERIZAÇÃO DE PLACA BIPOLAR DE ELETROLISADORES ALCALINOS
PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

VICTOR ALEJANDRO RIVAROLA BALBUENA

FOZ DO IGUAÇU

2021

Victor Alejandro Rivarola Balbuena

Caracterização de placa bipolar de eletrolisadores alcalinos para
produção de hidrogênio

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Computação como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica e Computação. Área de Concentração: Sistemas Elétricos e Computação.

Orientador: Carlos Roberto Mendonça da Rocha
Coorientador: Rodrigo Leonardo de Oliveira
Basso

Foz do Iguaçu
2021

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de
Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Rivarola Balbuena, Victor Alejandro

Caracterização de placa bipolar de eletrolisadores
alcalinos para produção de hidrogênio / Victor Alejandro
Rivarola Balbuena; orientador Carlos Roberto Mendonça da
Rocha; coorientador Rodrigo Leonardo de Oliveira Basso . --
Foz do Iguaçu, 2021.

87 p.

Dissertação (Mestrado Acadêmico Campus de Foz do Iguaçu) --
Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de
Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Elétrica e Computação, 2021.

1. Hidrogênio. 2. Eletrólise Alcalina. 3. Caracterização
Eletroquímica. 4. Caracterização de Materiais . I. Mendonça da
Rocha, Carlos Roberto, orient. II. Oliveira Basso , Rodrigo
Leonardo de , coorient. III. Título.

Caracterização de placa bipolar de eletrolisadores alcalinos para produção de hidrogênio

Victor Alejandro Rivarola Balbuena

Esta Dissertação de Mestrado foi apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Computação e aprovada pela Banca Examinadora assim constituída:

Prof. Dr. **Carlos Roberto Mendonça da Rocha** – (Orientador)
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – (UNIOESTE)

Prof. Dr. **Rodrigo Leonardo de Oliveira Basso** – (Coorientador)
Universidade Federal da Integração Latino Americana – (UNILA)

Prof. Dr. **Ricardo Luiz Barros de Freitas**
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – (UNIOESTE)

Prof. Dr. **Ricardo José Ferracin**
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – (UNIOESTE)

Data da defesa: 22 de setembro de 2021

Resumo

A situação ambiental atual sem precedente devido aos impactos negativos da mudança climática tem acelerado os desenvolvimentos de tecnologias para a iminente transição energética de combustíveis fósseis para combustíveis renováveis. As tecnologias de hidrogênio (H₂) se apresentam como promissoras para serem o pilar da descarbonização da economia na transição energética. A matriz energética do Brasil possui potencial para produção de hidrogênio verde, que é produzido com uso de fontes renováveis na geração de energia elétrica. Neste contexto, o Parque Tecnológico Itaipu (PTI) desenvolve trabalhos de pesquisa de produção, armazenamento e aplicação do gás hidrogênio na Planta de Produção de Hidrogênio (PPH) instalada no PTI, que é obtido a partir da eletrólise alcalina. Com o objetivo de reduzir custos dessa tecnologia, trabalhos de caracterização do eletrolisador bipolar instalado na PPH foram realizados visando contribuir para a nacionalização da tecnologia no futuro. O presente trabalho propõe a caracterização da placa bipolar do eletrolisador a partir de técnicas de caracterização química e eletroquímica. A placa bipolar é um dos componentes internos que permitem a construção de eletrolisadores alcalinos mais baratos e mais eficientes. Como resultado da caracterização química, identificou-se por técnicas de difração de raio X (DRX) e energia dispersiva de raio X (EDS) que a placa bipolar consiste em uma liga de NiFe. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) demonstraram que a placa bipolar consiste em um aço revestido com níquel para resistência à corrosão. Utilizando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi calculada uma área superficial específica de 5,08 g/m². Como resultado da caracterização eletroquímica, a análise por voltametria cíclica permitiu verificar o perfil voltamétrico do níquel na placa bipolar. Em estudos realizados com incremento de temperatura, observou-se em 80°C um aumento de até 27 vezes na densidade de corrente para produção de O₂ e de até 25 vezes na produção de H₂. O aumento do valor da densidade de corrente está de acordo com a redução da resistência à transferência de carga observado nos espectros de impedância eletroquímica. A reação de evolução de O₂ apresentou melhor desempenho que a reação de evolução de H₂ quando comparadas às resistências de transferência de carga pela passagem de uma densidade de corrente de 10 mA/cm² anódica e cátodica, respectivamente.

Palavras-chaves: Hidrogênio; Eletrólise Alcalina; Caracterização de Materiais; Caracterização Eletroquímica.

Abstract

The current unprecedented environmental situation due to negative climate change impacts has accelerated the development of technologies towards the imminent energy transition from fossil fuels to carbon free renewable fuels. Hydrogen (H_2) technologies are promissory to head the economy decarbonization on the energy transition. The Brazilian energy mix allows the country the potential for producing green Hydrogen from renewable sources. In this context, the Itaipu Technological Park (PTI) works on gas production, storage and applications researches at the Hydrogen Production Plant (PPH) installed at the PTI, using alkaline electrolyzer technology. To reduce technology cost, material characterization of the bipolar electrolyzer installed at the PPH are carried out to nationalize the technology. The present work proposes a characterization of the bipolar plate of the alkaline electrolyzer using chemical and electrochemical techniques. The bipolar plate is one of the internal components that allows the construction of state-of-the-art alkaline electrolyser technologies. As a result, it was identified by X-ray diffraction (XRD) and X-ray energy dispersive (EDS) techniques that the bipolar plate consists of a NiFe alloy. Images obtained by scanning electron microscopy (SEM) demonstrated that the bipolar plate is a nickel-plated steel for corrosion resistance. Using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, a specific surface area of 5.08 gr/m^2 was calculated. By Cyclic voltammetry analysis, the nickel voltametric profile of the bipolar plate was identified. Increasing the temperature to 80°C shows an increase of up to 27 times the current density for O_2 production and up to 25 times for H_2 production. This increase agreed with charge transfer resistance reduction seen by electrochemical impedance spectra (EIS) when increasing temperature. The O_2 evolution reaction performed better than H_2 when compared EIS results by passing a cathodic and anodic current density of 10 mA/cm^2 .

Keywords: Hydrogen; Alkaline Electrolysis; Materials Characterization; Electrochemical Characterization.

Dedico este trabalho a minha mãe,
Margarita

Agradecimentos

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) pela oportunidade de fazer parte no Programa de pós-graduação desta prestigiosa casa de estudos.

Agradecimento especial aos professores: Prof. Dr. Carlos Roberto Mendonça da Rocha e Prof. Dr. Rodrigo Leonardo de Oliveira Basso pela disposição a me orientarem no desenvolvimento desta dissertação.

À minha mãe, pela paciência, compreensão e apoio nos momentos de dificuldades.

Ao meu amigo Angel, quem sempre acreditou em mim para atingir a meta e sempre esteve presente para me dar apoio em todos os desafios e dificuldades que se apresentaram neste longo processo de desenvolvimento do trabalho.

À minha amiga Carina, quem sempre esteve para conversar e me apoiar nos inúmeros momentos de incertezas e pelo suporte nas atividades de laboratório.

Ao Prof. Dr. Ricardo José Ferracin por ter me confiado o tema de pesquisa da dissertação de relevante importância para o Núcleo de Pesquisa de Hidrogênio (NUPHI) e de quem sempre levarei comigo os melhores aprendizados.

Aos meus colegas do PTI, Adalberto e Rodrigo, por terem, com entusiasmo contagiante, me apoiado nas discussões de eletroquímica para o desenvolvimento do trabalho.

Ao meu amigo Diego Galeano e à Universidade Federal da Integração Latino Americana (UNILA) por terem disponibilizado e auxiliado nos Laboratórios para o desenvolvimento deste trabalho.

À Barbara M., quem sempre me acompanhou e apoio durante o difícil tempo de pandemia.

Aos meus amigos Rafael, Ivaenia, Barbara B. e Cesar, por sempre me incentivarem durante estes anos.

A todos os demais que, de forma direta ou indireta, contribuíram no processo de elaboração desta dissertação.

“A água um dia será empregada como combustível,
que o hidrogênio e o oxigênio que a constituem,
usados isoladamente ou em conjunto, fornecerão
uma fonte inesgotável de calor e luz, cuja
intensidade o carvão não é capaz”

A ilha misteriosa

Julio Verne, 1874

Sumário

Sumário	10
Lista de Figuras	12
Lista de Tabelas	16
Lista de Símbolos	17
Lista de Siglas e Abreviaturas	18
1. Introdução.....	19
1.1 Motivação e Justificativa.....	19
1.2 Delimitação do Trabalho	23
1.3 Objetivos	23
1.3.1 Objetivo Geral	23
1.3.2 Objetivo Específicos.....	23
1.4 Estrutura	24
2. Contextualização e Tecnologias de Eletrolisadores	25
2.1 Hidrogênio.....	25
2.2 Produção e utilização de Hidrogênio.....	26
2.3 Eletrólise da água	29
2.3.1 Termodinâmica da Eletrólise.....	29
2.3.2 Eletrólise alcalina da água.....	33
2.3.3 Eletrólise da água em membrana polimérica de troca de prótons (PEM)....	34
2.3.4 Eletrólise da água de Óxido Sólido (SOEC)	35
2.4 Comparação das tecnologias, fabricantes e projetos no Brasil	36
2.5 Eletrolisador Alcalino.....	37
2.5.1 Eletrodos	39
2.5.2 Configuração Zero Gap.....	40
2.5.3 Conexão elétrica entre as células	41
3. Técnicas de caracterização	45
3.1 Difração de raios X (DRX)	45
3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	46
3.3 Método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	48
3.4 Voltametria Cíclica.....	51
3.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	53

4. Materiais e métodos	58
4.1 Materiais	58
4.2 Caracterização química e morfológica	59
4.2.1 Instrumentação	59
4.3 Caracterização eletroquímica	60
4.3.1 Instrumentação	60
5. Resultados e discussões	62
5.1 Caracterização por DRX	62
5.2 Caracterização por MEV e EDS.....	63
5.3 Caracterização por BET	68
5.4 Caracterização por voltametria cíclica	71
5.5 Caracterização por EIS	74
6. Conclusão	79
Referências Bibliográficas	81
Anexo A	85

Lista de Figuras

Figura 1.1:	Emissões de CO ₂ relacionadas à produção de energia no período 1990 – 2020.....	20
Figura 1.2:	Emissão mensal de CO ₂ do ano 2020 em relação ao ano 2019.	20
Figura 1.3:	Emissão comparativa mensal de CO ₂ das maiores economia do mundo no ano 2020 em comparação ao ano 2019.	21
Figura 2.1:	Comparação de densidade energética dos combustíveis.	25
Figura 2.2:	Caracterização por cores da produção de hidrogênio.	26
Figura 2.3	:Cadeia de valor atual do hidrogênio.	27
Figura 2.4:	Conceito do “ <i>Power-to-H2</i> ” e aplicações de uso final.	28
Figura 2.5:	ΔGT , $\Delta H(T)$ e $T \cdot \Delta S(T)$ da reação de dissociação da água a P=1 bar.	30
Figura 2.6:	Circuito elétrico de resistências análogo a um sistema de eletrólise.	32
Figura 2.7:	Potencial da célula de eletrólise para produção de hidrogênio em função da temperatura.....	33
Figura 2.8:	Esquema de célula alcalina.	34
Figura 2.9:	Esquema de célula tipo PEM.	35
Figura 2.10:	Esquema de célula de Óxido Sólido (SOEC).	36
Figura 2.11:	Vista do conjunto de células montado no eletrolisador.	38
Figura 2.12:	Vista explodida da composição interna das células de eletrólise do eletrolisador alcalino.	39
Figura 2.13:	Configuração padrão de célula de eletrólise.	41
Figura 2.14:	Configuração Zero Gap da célula de eletrólise.....	41
Figura 2.15:	Conexão elétrica (a) monopolar e (b) bipolar das células do eletrolisador..	42
Figura 2.16:	Distribuição de potencial nas células do eletrolisador.	43
Figura 2.17:	Contribuições individuais ao potencial da célula.....	43
Figura 2.18:	Diagrama esquemático dos fenômenos de corrente que ocorrem no eletrolisador bipolar.	44
Figura 3.1:	Esquema da difração de raio X em um cristal.	46
Figura 3.2:	Sinais gerados pelas interações entre o feixe de elétrons acelerados e os átomos da amostra.....	48
Figura 3.3:	Representação da formação de uma monocamada.	49
Figura 3.4:	Representação dos processos de (a) redução e (b) oxidação de uma espécie A na solução.....	51

Figura 3.5:	(a) Potencial de varredura lineal (LSV); (b) Curva i-E resultante; (c) Varredura de potencial cíclico (onda triangular). (d) Voltograma cíclico resultante.	52
Figura 3.6:	Diagrama do plano complexo de Nyquist para um circuito RC paralelo. ...	55
Figura 3.7:	(a) Representação esquemática do circuito de Randles onde: R_{TC} é resistência à transferência de carga, R_S é resistência da solução eletrolítica e C_{dc} é a capacitância da dupla camada; (b) Diagrama de Nyquist do circuito.	56
Figura 3.8:	Diagrama de Bode do circuito da Figura 3.7.	57
Figura 4.1:	Placa bipolar do eletrolisador alcalino da PPH do PTI.	58
Figura 4.2:	Planta de Produção de Hidrogênio do PTI.	59
Figura 4.3:	(a) Esquema de montagem de experimento: 1) eletrodo de trabalho (placa bipolar); 2) contra eletrodo (Pt); 3) eletrodo de referência (Hg/HgO); 4) potenciostato; 5) termômetro; 6) chapa aquecedor. (b) Foto da bancada montada.	61
Figura 5.1:	Difratograma de raios X obtido da placa bipolar do eletrolisador alcalino da PPH.	62
Figura 5.2:	Micrografias da superfície do lado catódico da placa bipolar (lado de produção de H_2) com (a) magnificação de 500X e (b) magnificação de 2.000X.	63
Figura 5.3:	Micrografia focada na borda da amostra com magnificação de 500X.	64
Figura 5.4:	Micrografia frontal da superfície craquelada com magnificação de 2.000X e mapeamento elementar por EDS.	64
Figura 5.5:	Micrografia para análise por EDS.	65
Figura 5.6:	Micrografias da superfície do lado anódico da placa bipolar (lado de produção de O_2) com (a) magnificação de 2.500X e (b) magnificação de 5.000X.	66
Figura 5.7:	Micrografia frontal da superfície craquelada com magnificação de 620X e mapeamento elementar por EDS.	66
Figura 5.8:	Micrografias de corrosão localizada no lado anódico da placa bipolar. (a) corrosão identificada e (b) início de formação de corrosão localizada.	67
Figura 5.9:	Mapeamento elementar na região de corrosão localizada na placa bipolar.	67
Figura 5.10:	Curva BET obtida para a amostra pequena da placa bipolar.	69
Figura 5.11:	Curva BET obtida para a amostra mediana da placa bipolar.	69
Figura 5.12:	Perfil E/I no lado anódico e catódico da placa bipolar em varredura de potencial a taxa de 2 mV/s entre $E_{\lambda,c} = -1,20$ V e $E_{\lambda,a} = 0,55$ V em solução de 35% KOH com previa polarização cátodica em 1,15V por 10 minutos.	71
Figura 5.13:	Região potencial de formação do oxihidróxido de níquel.	72

Figura 5.14: Esquema geral dos processos de transformação de fases no eletrodo de níquel.....	73
Figura 5.15: (a) Voltograma catódico e (b) voltograma anódico da placa bipolar em varredura de potencial a taxa de 2 mV/s em solução de 35% KOH a 30, 50 e 80° C com previa polarização cátodica em 1,15V por 10 minutos.....	73
Figura 5.16: Diagramas de Nyquist dos espectros de impedância eletroquímica para a placa bipolar na (a) região potencial de evolução de H ₂ e (b) região potencial de evolução de O ₂ em solução de 35% KOH a 30°C com perturbação de ± 10 mV.....	74
Figura 5.17: Circuito elétrico equivalente onde: L: elemento indutivo, R _s : resistência à solução, R _{TC} : resistência à transferência de carga e CPE: elemento de constante de fase.	75
Figura 5.18: (a) Diagramas de Nyquist e (b) diagrama de Bode dos espectros de impedância eletroquímica para a placa bipolar em solução de 35% KOH a 30°C, 50°C e 80°C com perturbação de ± 10 mV em potencial de -1,20 V vs Hg/HgO.	76
Figura 5.19: (a) Diagramas de Nyquist e (b) diagrama de Bode dos espectros de impedância eletroquímica para a placa bipolar em solução de 35% KOH a 30°C, 50°C e 80°C com perturbação de ± 10 mV em potencial de 0,60 V vs Hg/HgO.	77
Figura 5.20: (a) Diagramas de Nyquist e (b) diagrama de Bode dos espectros de impedância eletroquímica para a placa bipolar em solução de 35% KOH a 30°C com perturbação de ± 10 mA aplicando de galvanostaticamente 10 mA/cm ² e -10 mA/cm ²	78

Lista de Tabelas

Tabela 2.1:	Comparação e características das tecnologias dos eletrolisadores.	36
Tabela 2.2:	Fabricantes de eletrolisadores e características dos sistemas.	37
Tabela 5.1:	Composição (porcentagem em massa) da amostra 5.5(a). determinada por EDS.	65
Tabela 5.2:	Composição (porcentagem em massa) da amostra 5.5(b). determinada por EDS.	65
Tabela 5.3:	Dados de pressão e volume obtidos da análise de BET para as amostras pequena e mediana da placa bipolar.	68
Tabela 5.4:	Dados obtidos da equação de BET.	69
Tabela 5.5:	Valores de inclinação e intercepção obtido para as curvas BET das amostras pequena e mediana.	70
Tabela 5.6:	Resumo de valores de incremento da densidade de corrente para evolução de H ₂ e O ₂ em função da temperatura.	73
Tabela 5.7.	Parâmetros obtidos do ajuste dos espectros de impedância eletroquímica da placa bipolar no lado catódico, utilizando um circuito equivalente RC conectado em serie a um resistor e um indutor, no intervalo 100 mHz < f < 10 kHz.	75
Tabela 5.8.	Parâmetros obtidos do ajuste dos espectros de impedância eletroquímica da placa bipolar no lado anódico, utilizando um circuito equivalente RC conectado em serie a um resistor e um indutor, no intervalo 100 mHz < f < 10 kHz.	75
Tabela 5.9:	Parâmetros obtidos do ajuste dos espectros de impedância eletroquímica da placa bipolar aplicando um potencial de -1,20V vs Hg/HgO a temperaturas de 30°C, 50°C e 80°C, utilizando um circuito equivalente RC conectado em serie a um resistor e um indutor, no intervalo 100 mHz < f < 10 kHz. .	76
Tabela 5.10:	Parâmetros obtidos do ajuste dos espectros de impedância eletroquímica da placa bipolar aplicando um potencial de 0,60 V vs Hg/HgO a temperaturas de 30°C, 50°C e 80°C, utilizando um circuito equivalente RC conectado em serie a um resistor e um indutor, no intervalo 100 mHz < f < 10 kHz. .	77
Tabela 5.11:	Parâmetros obtidos do ajuste dos espectros de impedância eletroquímica da placa bipolar aplicando uma corrente galvanostática de 1 mA/cm ² e -10 mA/cm ² a temperaturas de 30°C, 50°C e 80°C, utilizando um circuito equivalente RC conectado em serie a um resistor e um indutor, no intervalo 100 mHz < f < 10 kHz.	78

Lista de Símbolos

I_0	Amplitude de corrente
E_0	Amplitude de sinal
φ	Ângulo de defasagem
θ	Ângulo de feixe incidente
$E_{\lambda,c}$	Ângulo superior anódico
$E_{\lambda,a}$	Ângulo superior catódico
A_{BET}	Área BET
A	Área da seção transversal da molécula de gás
S	Área Superficial Específica
Y_0	Capacitância
C_{dl}	Capacitância da Dupla Camada
α	Coefficiente do CPE
λ	Comprimento de onda do feixe incidente
C	Constante BET
F	Constante de Faraday
I_t	Corrente no tempo t
J	Densidade de corrente
d	Distância entre planos adjacentes
Q	Elemento capacitivo
CPE	Elemento de fase constante
ΔG	Energia Livre de Gibbs
ΔG^0	Energia Livre de Gibbs padrão
ΔH	Entalpia
H^0	Entalpia padrão de reação
ΔS	Entropia
ω	Frequência angular
f	Frequência de oscilação
Z	Impedância eletroquímica
Z''	Impedância imaginária

Z'	Impedância real
L	Indutância
N	Número de Avogadro
n	Ordem de reflexão
$E_{cátodo}$	Potencial cátodo
$E_{célula}$	Potencial da célula
E_{λ}	Potencial de Inversão
$E_{ânodo}$	Potencial do ânodo
E_t	Potencial no tempo t
E_e^A	Potencial reversível anódico
E_e^C	Potencial reversível catódico
E^0	Potencial padrão
p/p_0	Pressão relativa
iR_{cell}	Queda Ôhmica
R	Resistência
R_p	Resistência à Polarização
R_{TC}	Resistência à Transferência de Carga
R_S	Resistência da Solução Eletrolítica
η	Sobrepotencial
$\eta_{ânodo}$	Sobrepotencial do ânodo
$\eta_{cátodo}$	Sobrepotencial do cátodo
T	Temperatura
v_m	Volume da monocamada adsorvida
v	Volume de gás adsorvido

Lista de Siglas e Abreviaturas

COP21	21ª Conferência das Partes
BET	Brunauer-Emmet-Teller
CESP	Companhia Energética de São Paulo
CO ₂	Dióxido de Carbono
DRX	Difração de raio X
EDS	Energia Dispersiva de raio X
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
H ₂	Hidrogênio
HER	Reação de Evolução de Hidrogênio
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IEA	Agência Internacional de Energia
IPCC	Painel Intergovernamental de Mudança Climática
IRENA	Agência Internacional de Energias Renováveis
KOH	Hidróxido de Potássio
MEA	<i>Membrane Electrode Assembly</i>
NDC	Contribuições Nacionalmente Determinadas
O ₂	Oxigênio
OER	Reação de Evolução de Oxigênio
OH ⁻	Hidróxido
P&D	Pesquisa e Desenvolvimento
PEM	Membrana Polimérica de Troca de Protões
PPH	Planta de Produção de Hidrogênio
PTI	Parque Tecnológico Itaipu
SOEC	Eletrólise da água de Óxido Sólido
UNFCCC	Convenção das Nações Unidas sobre Mudança Climática
WMO	Organização Mundial de Meteorologia

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação e Justificativa

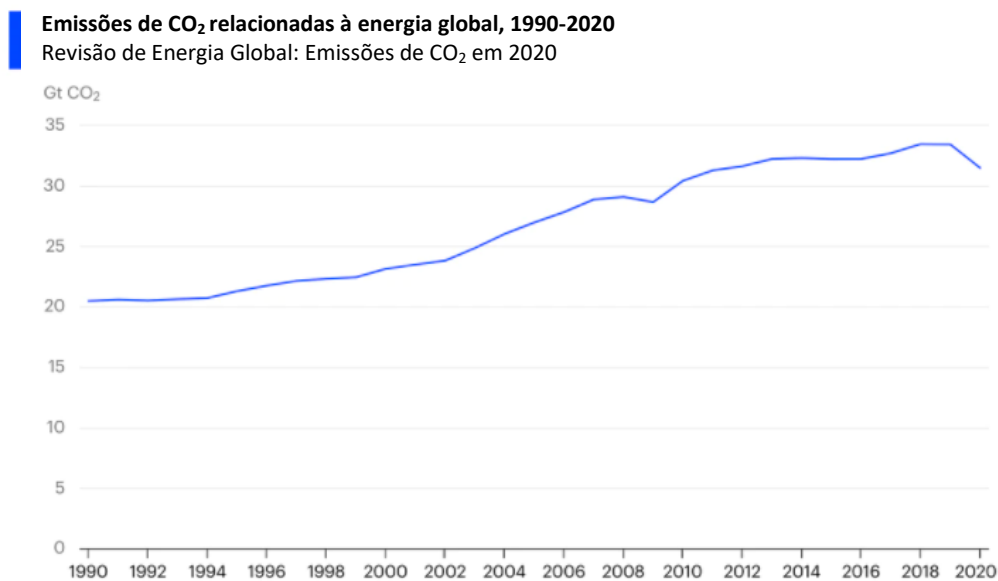
Em 2015, durante a 21ª Conferência das Partes da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima (a COP-21 da Convenção do Clima, UNFCCC na sigla em inglês), 195 países acordaram em Paris o objetivo de combater o aquecimento global, tendo como meta que o aumento da temperatura fosse inferior a 2°C com respeito aos níveis do período pré-industrial (1850-1900), de preferência menor a 1,5°C. O tratado internacional entrou em vigor em 2016 e já em 2020 a Organização Mundial de Meteorologia (WMO) registrou um aumento da temperatura média global de $1,2 \pm 0,1^\circ\text{C}$ acima do nível pré-industrial (WMO, 2020). Para atingir o objetivo do Acordo de Paris, os países assinantes devem assumir ações econômicas e sociais para enfrentar os desafios climáticos atuais e do futuro, sendo que estas devem contribuir na redução dos gases de efeito estufa.

Segundo o Painel Intergovernamental de Mudança Climática (IPCC), os riscos dos impactos de um aquecimento global de 1,5°C são maiores para sistemas naturais e humanos, porém menor do que com um aumento de 2°C (IPCC, 2018). Impactos ocasionados pelo aquecimento global já foram observados; mudanças já aconteceram em ecossistemas terrestres, aquáticos. O grau do impacto ocasionado depende da taxa, pico e duração do aquecimento, podendo ser de longa duração ou irreversível, como a perda de alguns ecossistemas.

A mudança climática acontece pelo consumo exaustivo dos recursos naturais e as emissões de gases de efeito estufa ocasionadas pelas atividades antropogênicas; por conseguinte, o contínuo aumento da economia e da população conduzirão ao incremento no consumo de energia e outros bens, representando um problema ambiental severo.

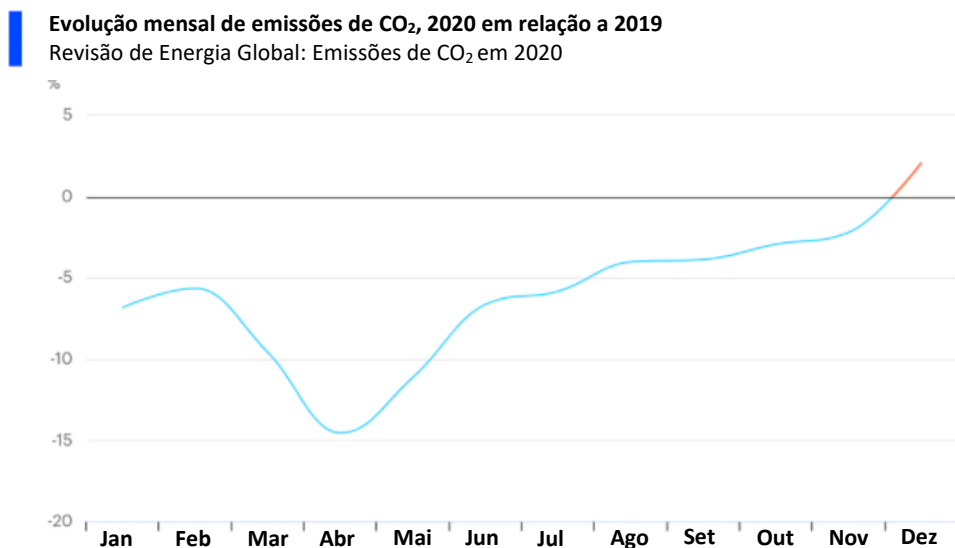
De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA), as emissões de CO₂ relacionadas à produção de energia foram maiores que 30 Gt durante do ano 2020. Contudo, devido aos confinamentos adotados e a interrupção das atividades quase de forma unânime mundialmente pelas crises da pandemia da Covid-19, as emissões do ano 2020 representaram uma queda de 6% com respeito ao ano 2019 (Figura 1.1), sendo a maior queda histórica desde a segunda guerra mundial (IEA, 2021). Porém, a retomada das atividades econômicas das

principais economias do mundo no final do ano 2020 apresentaram um aumento de 2% das emissões com respeito ao mesmo mês do ano anterior (Figura 1.2). Isso evidencia a falta de políticas que acelerem a transição energética para a utilização de fontes limpas e arrisca a oportunidade histórica de que o ano 2020 seja o ponto de inflexão das emissões de CO₂. Porém, a experiência da pandemia evidencia a necessidade de um replanejamento na forma com que as atividades sociais e industriais são desenvolvidas, visando mitigar os impactos ocasionados pelas emissões de gases de efeito estufa para que seja possível cumprir com o objetivo do tratado de Paris. No Brasil, a mesma situação foi observada, uma queda nas emissões no decorrer do 2019 e um incremento no último trimestre com respeito ao ano 2020 (Figura 1.3).



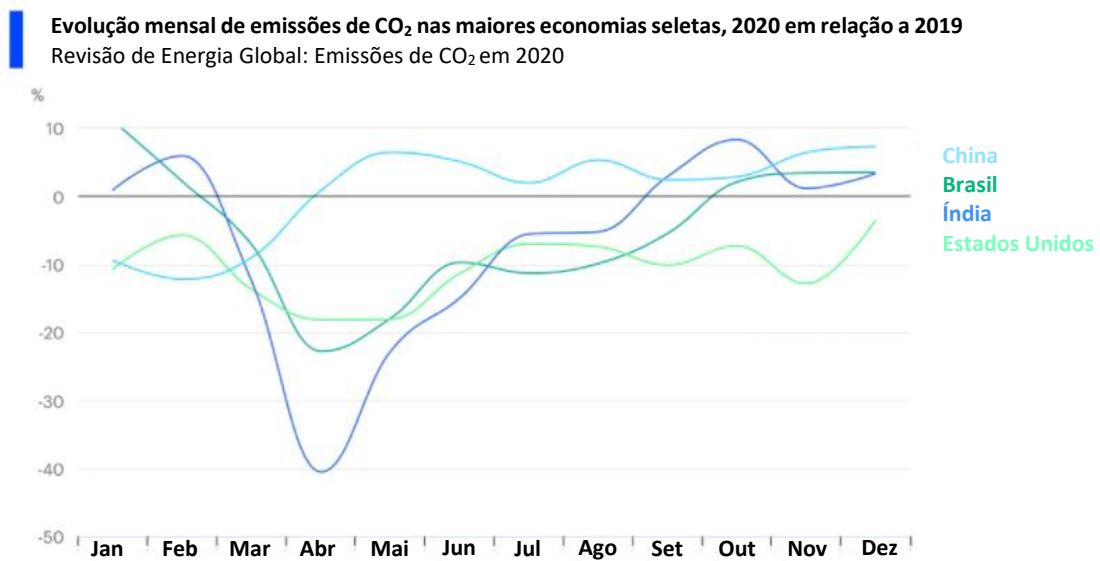
Fonte: Adaptado de (IEA, 2021).

Figura 1.1: Emissões de CO₂ relacionadas à produção de energia no período 1990 – 2020.



Fonte: Adaptado de (IEA, 2021).

Figura 1.2: Emissão mensal de CO₂ do ano 2020 em relação ao ano 2019.



Fonte: Adaptado de (IEA, 2021).

Figura 1.3: Emissão comparativa mensal de CO₂ das maiores economia do mundo no ano 2020 em comparação ao ano 2019.

Mitigar os níveis de mudança climática requer a redução de emissões de gases poluentes. Isto é, a emissão líquida de carbono pelas atividades antropogênicas tem que ser o mais próximo de zero para todos os setores e qualquer emissão de gases restante deve ser eliminada (IPCC, 2018). Existem diferentes conceitos como neutralidade do carbono, emissão líquida nula e neutralidade climática, ou seja, mitigar a mudança climática reduzindo os níveis de emissões de gases poluentes assim como também qualquer outra atividade que cause impacto negativo ao meio ambiente.

Neste contexto, ações devem ser realizadas pelos países participantes para atingir os objetivos Acordo de Paris. As ações são definidas como metas claras quantificáveis nas Contribuições Nacionalmente Determinadas (NDC) comunicadas à Convenção das Nações Unidas sobre Mudança Climática (UNFCCC). Nesse contexto, o Brasil tem se comprometido, na sua estratégia comunicada na NDC, em reduzir em 37% e 43% as emissões de gases de efeito estufa para o 2025 e 2030, respectivamente, em comparação ao ano 2005 (UNFCCC, 2020).

O cumprimento das metas requer uma transição energética. A maioria dos países estão implementando e impulsionando a transição da geração de energia elétrica a partir de fontes renováveis; porém há diversos setores industriais (siderúrgica, cimenteiras, refinarias) que não podem ser eletrificados e demandam combustíveis fósseis que precisam achar caminhos para a descarbonização do combustível utilizado e assim atingir as metas de emissão líquida nula de carbono (Bartlett & Krupnick, 2020).

Os principais setores industriais que devem abranger a transição são aqueles que utilizam carvão, petróleo e gás como matéria prima, tais como as indústrias siderúrgicas, cimento e fertilizantes, e de transporte como navegação e aviação. Neste cenário, tecnologias de hidrogênio têm retomado o principal foco de atenção para o cumprimento dos objetivos do Acordo de Paris.

Hidrogênio é considerado o combustível do futuro e pode ser produzido a partir da água pelo processo eletroquímico da eletrólise. Este processo, conhecido há mais de 100 anos, consiste na passagem de corrente elétrica contínua para dissociar a molécula da água em Hidrogênio (H_2) e Oxigênio (O_2). Porém, o principal processo de produção do gás hidrogênio é a partir de hidrocarbonetos. Entre todos os processos de obtenção do hidrogênio, a eletrólise da água é a mais promissora para produção renovável de alta pureza e grande escala (Chi & Yu, 2018), sendo adequada para regiões onde a maior parte da matriz energética é composta de fontes renováveis, tais como eólica, fotovoltaica e hidrelétrica, onde o custo da energia elétrica está se tornando cada vez mais baixo. A integração de plantas de eletrólises às usinas de fontes renováveis representa uma solução adequada para a limitação por intermitência das fontes, cenário no qual estas podem ser aproveitadas para produção de hidrogênio renovável em períodos de excesso de capacidade da fonte renovável e baixa demanda dos consumidores. Além disso, a complementação de sistemas de armazenamento de energia permite aproveitar melhor a capacidade de geração da fonte e reduzir as diferenças entre disponibilidade energética e demanda.

Uma das principais tecnologias utilizadas para produção de hidrogênio são os eletrolisadores alcalinos. Esta tecnologia é a de maior maturidade, sendo comercializada para aplicações industriais desde o início do século XX (Garcke, 2009). A principal vantagem desse tipo de eletrolisador frente aos outros tipos tais como PEM (membrana de troca protônica) e SOE (eletrólise de óxido sólido), são os reduzidos custos dos materiais utilizados, como níquel e ferro.

O Brasil possui grande potencial para produção de hidrogênio por eletrólise da água, considerando que 83% da geração de energia elétrica é de origem renovável, principalmente hidrelétrica (Empresa de Pesquisa Energética, 2020). Além disso, os principais materiais utilizados na fabricação do cátodo e do ânodo para células de eletrólise alcalina são níquel e ferro, consideração relevante já que Brasil é o segundo maior produtor de ferro no mundo, tendo a segunda maior reserva, e é o sétimo maior produtor de níquel, com a terceira maior reserva do mundo (IBRAM, 2012), sendo assim, um cenário ideal para o desenvolvimento deste tipo de tecnologia.

Mesmo com todo esse potencial, um dos principais desafios para os países em desenvolvimento é a dependência tecnológica das principais potências mundiais.

Com o objetivo de superar esse desafio, o Parque Tecnológico Itaipu (PTI) possui uma Plant de Produção de Hidrogênio (PPH), instalada em 2014, visando a transferência de tecnologias para produção de hidrogênio renovável aproveitando a capacidade excedente de geração de eletricidade da Itaipu para armazenamento de energia.

A PPH do PTI trabalha com tecnologia de eletrolisadores alcalinos onde o recurso humano já tem ampla experiência em operação e na manutenção, dando a oportunidade ambiciosa de nacionalização do principal equipamento, o eletrolisador. Assim, a principal motivação para este trabalho é o desenvolvimento desta tecnologia no contexto do potencial

que apresenta o Brasil e o momento mundial atual, onde recursos econômicos são investidos para a aceleração da inserção do Hidrogênio na matriz energética.

1.2 Delimitação do Trabalho

O trabalho propõe a aplicação de técnicas analíticas de caracterização de materiais e métodos eletroquímicos para identificação das características químicas e eletroquímicas da placa bipolar do eletrolisador alcalino da PPH do Parque Tecnológico Itaipu.

A placa bipolar é um dos principais componentes estruturais nas tecnologias de eletrolisadores e estas permitem a compactação do eletrolisador interligando em série, células adjacentes.

A maiorias das pesquisas focam os estudos no desenvolvimento de eletrodos, a necessidade da escalabilidade da tecnologia para redução de custo requer o desenvolvimento e a pesquisa de todos os componentes para melhorar o desempenho do eletrolisador, assim como também visar a sua nacionalização.

Portanto, foram realizados estudos de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise química por espectroscopia de energia dispersiva de raios X(EDS) e estudo de área superficial pelo método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) para caracterização da composição e da superfície da placa. Também são realizados estudos eletroquímicos de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em uma célula de três eletrodos em solução alcalina de hidróxido de potássio com o objetivo de avaliar qualitativamente o comportamento eletroquímico da placa.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho consiste na caracterização dos processos eletroquímicos da placa bipolar utilizada em eletrolisador alcalino comercial e da composição química e morfológica da placa.

1.3.2 Objetivo Específicos

- Identificação da função operacional dos componentes internos de tecnologias de eletrolisadores alcalinos;
- Montar um modelo laboratorial de célula de eletrólise;

- Estudar os processos eletroquímicos de redução e oxidação por métodos eletroanalíticos;
- Estudar a composição e a morfologia da superfície da placa bipolar por técnicas de caracterização estrutural.

1.4 Estrutura

O trabalho está dividido em 6 capítulos. No capítulo 1 (Introdução) são apresentados a motivação, justificativa, delimitação, objetivos gerais e específico e a maneira escolhida para a sua estruturação.

No Capítulo 2 é realizada uma contextualização sobre o Hidrogênio, métodos de produção e demanda do gás, fundamentos da eletrólise, revisão das tecnologias de produção de hidrogênio por eletrólise e descrição do eletrolisador alcalino.

O Capítulo 3 traz os fundamentos das técnicas utilizadas para caracterização da placa bipolar. Neste, são apresentados os conceitos das técnicas de caracterização de materiais pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), energia dispersiva de raios X(EDS), difração de raio X, método de Brunauer-Emmet-Teller, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

No Capítulo 4 são apresentados os materiais, métodos e equipamentos utilizados para desenvolvimento da pesquisa.

O Capítulo 5 apresenta e discute os resultados obtidos pelas técnicas de caracterização.

O Capítulo 6 traz a conclusão geral do trabalho e sugestões de trabalhos futuros.

Por último, o Anexo A apresenta os diagramas de Nyquist e Bode e as curvas ajustadas para as medidas apresentadas no Capítulo 5.

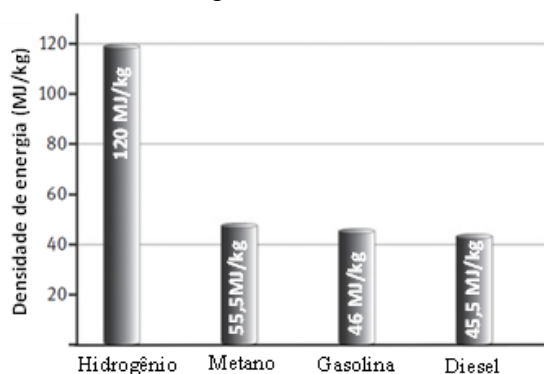
Capítulo 2

Contextualização e Tecnologias de Eletrolisadores

Neste capítulo é apresentada uma breve revisão sobre o hidrogênio, métodos de produção e o estado da arte das principais tecnologias renováveis para sua produção. A revisão contextualiza os conceitos de “economia do hidrogênio” e “*Power-to-X*”, assim como a tendência mundial atual no desenvolvimento do chamado “Hidrogênio verde”. Por último, comenta-se brevemente sobre projetos de hidrogênios desenvolvidos no Brasil.

2.1 Hidrogênio

O hidrogênio é o elemento químico mais leve da tabela periódica e de maior abundância na (pois não tem nêutron na sua forma isotópica predominante na natureza) no planeta Terra. Contudo, está presente ligado a outros elementos químicos, formando compostos como a água e hidrocarbonetos. O peso molecular do hidrogênio é 2,016 g/mol para 22,4 litros em condições normais de temperatura e pressão, e quando comparado com outros combustíveis, é o de maior densidade energética por unidade de massa (Figura 2.1.), porém, isto também corresponde a grandes volumes e elevadas pressões de armazenamento para quantidades significativas do gás devido a sua baixa densidade ($0,0899 \text{ kg/Nm}^3$), 15 vezes mais leve que o ar (Boudellal, 2018).



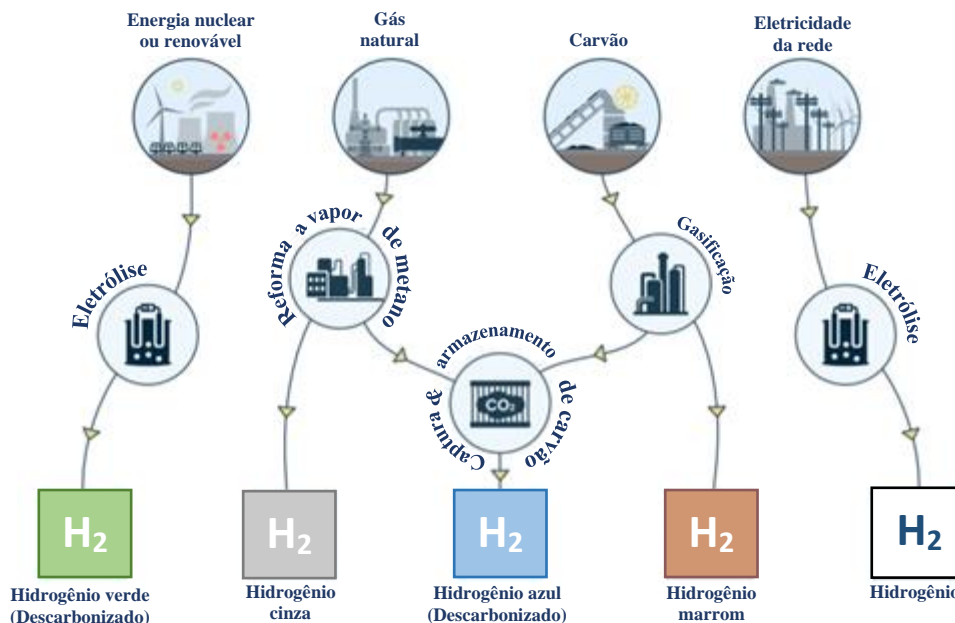
Fonte: Adaptado de (Boudellal, 2018).

Figura 2.1: Comparação de densidade energética dos combustíveis.

2.2 Produção e utilização de Hidrogênio

Hidrogênio, na forma gasosa (H_2), é considerado um combustível com potencial para cumprir um papel essencial como vector na transição energética, no médio e longo prazo, para descarbonização da economia, atendendo aos objetivos de mitigação da mudança climática (IRENA, 2021); porém, este gás não é achado na natureza e tem que ser produzido a partir de outra substância.

Existem diversas formas para produção do hidrogênio (Figura 2.2.). A partir da água pode ser produzida pelo processo da eletrólise utilizando energia elétrica gerada por fontes renováveis ou não renováveis. A partir de hidrocarbonetos (gás natural) é produzido por reforma a vapor. Outro processo é a gaseificação do carvão. Nem todas as formas de produção atendem aos objetivos para mitigação da mudança climática, uma vez que estes envolvem emissões de CO_2 no processo.



Fonte: Adaptado de (Barlett, 2020).

Figura 2.2: Caracterização por cores da produção de hidrogênio.

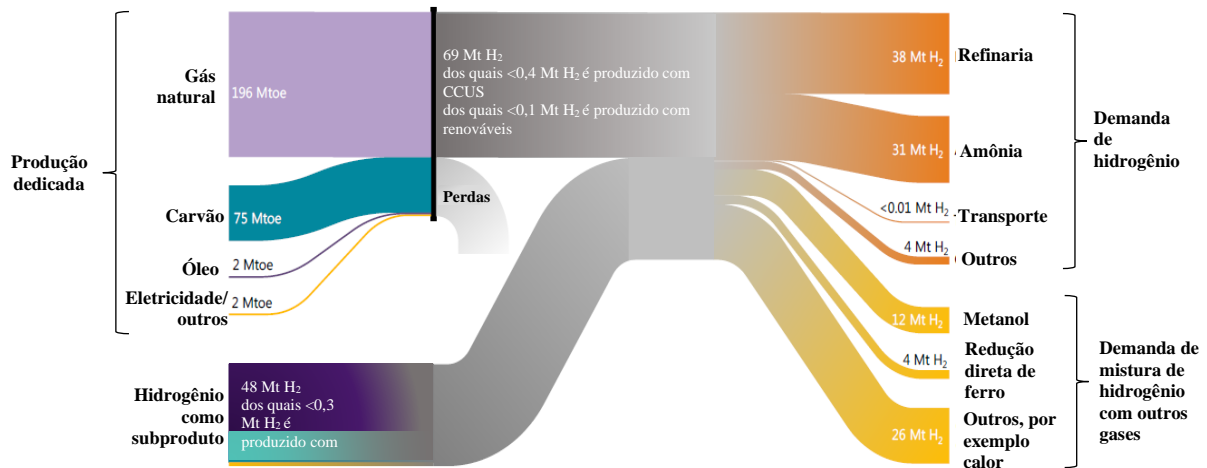
No médio e longo prazo, tecnologias de produção de hidrogênio por eletrólise da água a partir de fontes renováveis e processos de produção que envolvam tecnologias de captura do CO_2 devem ser implementados com incentivos governamentais e de iniciativas privadas (IEA, 2019). Recentemente, as formas de produção de hidrogênio são caracterizadas por cores em função da fonte a partir da qual é produzido (Figura 2.2).

Hidrogênio marrom e cinza se referem à produção de hidrogênio a partir de carvão e gás natural, respectivamente. Hidrogênio azul é produzido a partir do gás natural com emissões reduzidas por captura, utilização e armazenamento do CO_2 (CCUS). Hidrogênio verde é

produzido a partir da água, utilizando energia elétrica gerada por fontes renováveis (Barlett, 2020).

De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA), a demanda mundial atual de hidrogênio é de 115 milhões de toneladas. As indústrias que dominam a utilização do hidrogênio como agente químico são as refinarias de petróleo (33%) e a produção de fertilizantes (27%). Em menores proporções é utilizado para produção de metanol (11%) e produção de aço via redução direta de minério de ferro (3%). Outras indústrias que demandam hidrogênio são as químicas, metais, eletrônicas e fabricação de vidro.

A Figura 2.3. apresenta um resumo da cadeia de valor do hidrogênio, da produção para a aplicação. É observado que a maior parte da produção vem de combustíveis fósseis principalmente gás natural e carvão. A produção de forma “dedicada”, ou seja, como produto primário, é aproximadamente 60%; por outro lado, aproximadamente 40% são produzidos como subproduto da produção de outro produto primário. Uma mínima parte é produzido a partir de fontes renováveis ou de processos que utilizam captura de carvão.



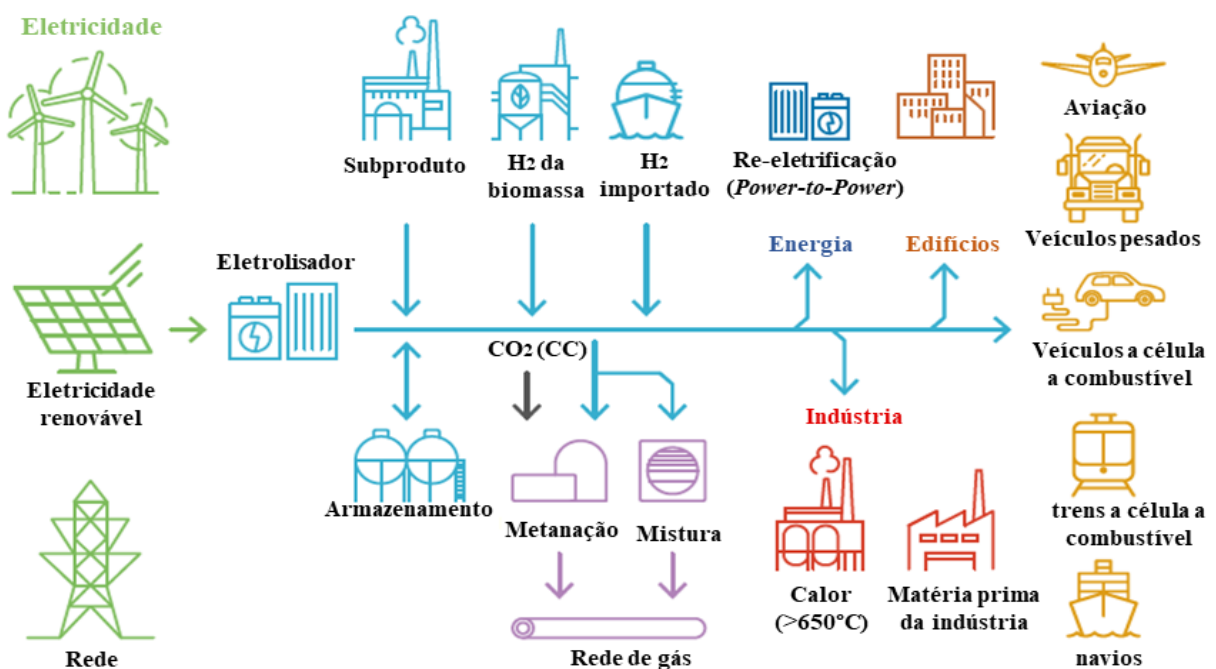
Fonte: Adaptado de (IEA, 2020).

Figura 2.3: Cadeia de valor atual do hidrogênio.

Da Figura 2.3 deve ser destacado que grande parte das aplicações industriais atuais pode ser descarbonizada a médio prazo sem muita perturbação na cadeia de fornecimento a partir da implementação de hidrogênio azul.

A inserção de hidrogênio verde nesta cadeia de fornecimento terá um papel principal a longo prazo como combustível com emissão líquida nula de CO₂ no processo de descarbonização da economia. Neste processo, é importante a compreensão do rol do hidrogênio na integração de uma matriz energética de origem renovável. A utilização destas fontes estão condicionadas à sazonalidade do clima, motivo pelo qual são intermitentes. A intermitência faz com que a produção apresente muita variabilidade, podendo por momentos atender ou não demandas de energia elétrica, enquanto em outros períodos pode ter excesso de capacidade de geração, mas não existe demanda.

A tendência de expansão na utilização de fontes renováveis como a eólica e solar aumentará a diferença entre a produção e a demanda, dando oportunidade para aproveitamento da capacidade de excesso de geração de energia elétrica para produção e armazenamento de hidrogênio verde que posteriormente pode ser utilizado em diferentes aplicações como industriais, energia, produção de gás, mobilidade, entre outras. Este conceito é referido comumente como “*Power-to-X*”, no qual é realizada a conversão de energia elétrica para outro tipo de transportador de energia, geralmente hidrogênio (Figura 2.4). O “X” é referido a qualquer combustível, químico, energia ou calor resultante. Por exemplo, “*Power-to-gas*” é a produção de hidrogênio por eletrólise ou a produção de metano sintético produzido de hidrogênio e combinado com CO₂ ou também pode ser produzido combustíveis líquidos, conhecidos como “*eletrofuels*”, entre outros.



Fonte: Adaptado de (IRENA, 2019).

Figura 2.4: Conceito do “*Power-to-H₂*” e aplicações de uso final.

A mudança de uma matriz energética dominada pela utilização de combustíveis fósseis e seus derivados para uma sustentada por fontes renováveis e tendo o hidrogênio como vetor energético para a descarbonização da economia é conhecida como “Economia do hidrogênio”. Introduzir a sociedade para uma economia de hidrogênio é considerada um passo crucial para uma economia energética sustentável (Topler et al, 2014). A implementação requer o desenvolvimento de trabalhos de pesquisa visando reduzir custos de fabricação e melhoramento do desempenho das tecnologias de eletrolisadores, que são descritas na seguinte seção. Outro requerimento é baixo custo da energia elétrica produzida por fontes renováveis. De acordo com a IRENA, a redução de custos da geração de energia elétrica a partir de fontes renováveis e a produção em maiores escalas de eletrolisadores devem conduzir à redução dos custos de produção de hidrogênio verde, deixando-a mais competitiva e atrativa no mercado.

Recentemente, a assinatura do tratado de Paris no COP21 e as crises do COVID-19 levaram aos governos de diversos países a estabelecerem políticas e investimento para uma recuperação verde da economia, ou seja, dando suporte financeiro para o desenvolvimento e inserção do hidrogênio na economia energética (IRENA, 2020).

2.3 Eletrólise da água

A eletrólise da água é um processo eletroquímico conhecido a mais de 100 anos, no qual, a molécula da água é dissociada em hidrogênio e oxigênio a partir da aplicação de uma corrente contínua.

A reação global da eletrólise é descrita pela equação (2.1):



O princípio da eletrólise foi descoberto e descrito já no século XIX, pelos cientistas ingleses William Nicholson e Anthony Carlisle. Neste século, a eletrólise foi utilizada para a sínteses de vários elementos químicos (Laguna-Bercero, 2012). Outras aplicações chegaram no final do século. Em 1890, Charles Renard construiu a primeira unidade de produção de hidrogênio por eletrólise para dirigíveis militares franceses. No início do século XX, a estimativa era de mais de 400 eletrolisadores industriais em operação em todo o mundo (Jürgen et al, 2009). Nas décadas de 1920 e 1930 diferentes tipos de eletrolisadores foram desenvolvidos para comercialização de hidrogênio com base no baixo custo de energia das usinas hidrelétricas, principalmente para produção de amônia. Por volta de 1970, unidades de eletrolisadores alcalinos já eram oferecidos para fins industriais por companhias como Norsk Hydro, Stuart Energy (adquirido posteriormente em 2005 pela Hydrogenics e atualmente adquirido pela Cummins), Lurgi, entre outras, enquanto eletrolisadores de membranas poliméricas (PEM) começaram a ser desenvolvidos pela General Electric (Jürgen et al, 2009). Outra tecnologia que apresentou interesse na década de 1980 e teve incremento significativo nas pesquisas foram os eletrolisadores de óxido sólido (SOEC) (Jopek, 2015; Laguna-Bercero, 2012). As três tecnologias mencionadas são descritas a seguir.

2.4 Termodinâmica da Eletrólise

Em condições padrões de temperatura e pressão ($T^\circ=298\text{ K}$, $P^\circ=1\text{ bar}$), a água é líquida e H_2 e O_2 . As mudanças na entalpia, entropia e energia livre (Gibbs) padrões para a reação da equação 2.1 são, respectivamente, descritos nas equações 2.2, 2.3 e 2.4.

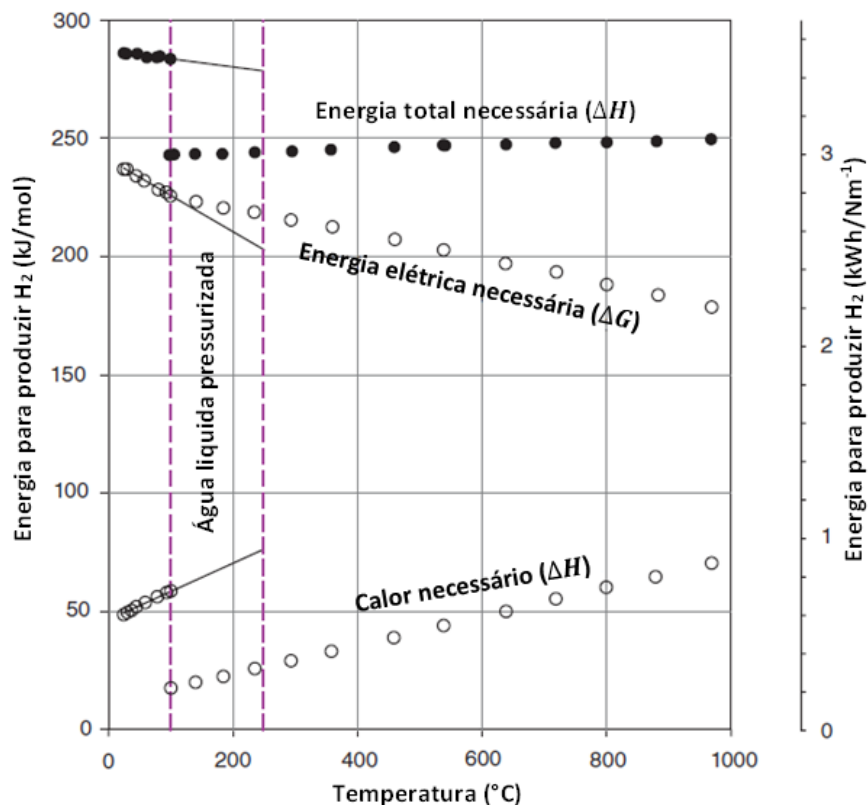
$$\Delta H_d^\circ (H_2O(l)) = +285.840\text{ kJ/mol} \quad (2.2)$$

$$\Delta S_d^\circ (H_2O(l)) = +163.15 \text{ kJ/mol} \quad (2.3)$$

$$\Delta G_d^\circ (H_2O(l)) = \Delta H_d^\circ (H_2O(l)) - \Delta S_d^\circ (H_2O(l)) = +237.22 \text{ kJ/mol} \quad (2.4)$$

Apesar de uma contribuição entrópica favorável devido à formação de 1,5 mols de espécies gasosas, a mudança da entalpia é fortemente endotérmica e como resultado, a mudança da energia livre de Gibbs é positiva e a reação é não espontânea.

As mudanças das funções de estado com a temperatura ($\Delta G(T)$, $\Delta H(T)$ e $T \cdot \Delta S(T)$) para a equação 2.1. a 1 bar estão plotadas na Figura 2.5. A energia total ΔH requerida para separar um mol de água é quase constante sobre toda a faixa de temperatura de interesse prático. A mudança da entropia ΔS também é aproximadamente constante e positiva e a contribuição entrópica $T \cdot \Delta S$ aumenta com a temperatura. A mudança da energia livre de Gibbs ($\Delta G(T) = \Delta H(T) - T \cdot \Delta S(T)$) é positiva pero diminui com o incremento da temperatura de operação. $\Delta G(T)$ se torna negativo a altas temperaturas ($>2.500\text{K}$). A descontinuidade observada a $\Delta H(100^\circ\text{C}, 1 \text{ bar})$ e $T \cdot \Delta S(100^\circ\text{C}, 1 \text{ bar})$ observado a 100°C são devido à vaporização da água. Em conclusão, segundo a Figura 2.5, o aumento de temperatura facilita a dissociação da água diminuindo o potencial da eletrólise.



Fonte: Adaptado de (Jopek, 2015).

Figura 2.5: $\Delta G(T)$, $\Delta H(T)$ e $T \cdot \Delta S(T)$ da reação de dissociação da água a $P=1 \text{ bar}$.

Termodinamicamente, a dissociação da água é um processo não espontâneo, portanto, a célula de eletrólise requer fornecimento de energia externa, como por exemplo, a eletricidade. Isto é conhecido como um processo endergônico. Nas células de eletrólise, trabalho elétrico é

fornecido para dissociar a molécula da água em hidrogênio e oxigênio gasoso segundo a equação 2.1. Do ponto de vista energético e de acordo com a primeira lei da termodinâmica, a quantidade de eletricidade (nFE) necessário no equilíbrio para dissociar um mol de água segundo a equação 2.1 é igual à variação da energia livre de Gibbs (ΔG_d) da reação de dissociação da água segundo a equação 2.5.

$$\Delta G_d - nFE = 0 \quad (2.5)$$

onde $\Delta G_d > 0$, $n=2$ é o número de elétrons transferidos durante a separação eletroquímica de uma molécula de água, $F \approx 96.485 \text{ C/mol}$ é a constante de Faraday, isto é, a carga elétrica de um mol de elétrons e E (em volts) é o potencial da energia livre da eletrólise associada com a reação da equação 2.1.

Para que a reação ocorra a temperatura constante T e pressão P , pode ser descrito como na equação 2.6.

$$\Delta G_d(T, P) = \Delta H_d(T, P) - T\Delta S_d(T, P) > 0 \quad (2.6)$$

onde $\Delta H_d(T, P)$, $\Delta S_d(T, P)$ e $\Delta G_d(T, P)$ são, respetivamente, a mudança na entalpia (em J/mol), a mudança na entropia (em J/mol·K) e a mudança na energia livre de Gibbs (em J/mol) da reação 2.1 ocorrendo a T e P . Como mostrado na Figura 2.5, ΔG_d (J/mol) de eletricidade e $T\Delta S_d$ de calor são necessários para dissociar uma molécula de água.

Dois potenciais termodinâmicos diferentes são comumente usados para caracterizar a eletrólise da água.

O potencial E (volts) de eletrólise de energia livre é definido como na equação 2.7:

$$E(T, P) = \frac{\Delta G_d(T, P)}{n \cdot F} \quad (2.7)$$

O potencial V (volts) de entalpia ou termo neutro é definido como na equação 2.8:

$$V(T, P) = \frac{\Delta H(T, P)}{n \cdot F} \quad (2.8)$$

Diferentes situações ocorrem dependendo do valor do potencial aplicado à célula de eletrólise. Se o potencial aplicado, $U(T, P)$, for igual a $E(T, P)$, a eletrólise não ocorre. Para $E(T, P) < U(T, P) < V(T, P)$, há suficiente eletricidade para iniciar a reação pero não calor suficiente para mantê-lo isotermicamente. Como a célula de eletrólise é um sistema aberto, a célula tende a absorver do entorno o calor necessário pelo processo. Caso contrário, a temperatura interna deve diminuir. A corrente começa a fluir quando $U(T, P) > E(T, P)$ e o calor é produzido internamente. Não há interesse prático de realizar a eletrólise nesta faixa de potencial porque a densidade de corrente é muito baixa e os custos de investimentos (capex) serão elevados. Portanto, para $U(T, P) > V(T, P)$, a densidade de corrente aumenta e maiores quantidades de calor são produzidos.

Potenciais de referências são comumente calculados a partir das condições padrões de temperatura ($T^\circ=298\text{ K}$) e pressão ($P^\circ=1\text{ bar}$). A água é líquida, H_2 e O_2 são gasosos e as mudanças de energia livre, entalpia e entropia para a reação da equação 2.1 são dados, respectivamente, nas equações 2.9, 2.10 e 2.11:

$$\Delta G_d^\circ(\text{H}_2\text{O}) = +237,22 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \rightarrow E^0 = \frac{\Delta G_d^\circ(\text{H}_2\text{O})}{2 \cdot F} \approx 1,23\text{ V} \quad (2.9)$$

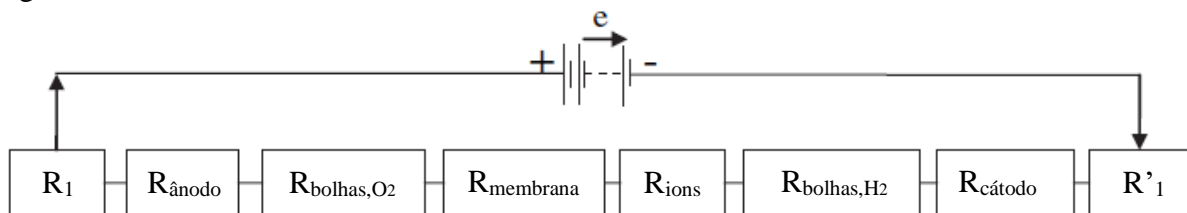
$$\Delta H_d^\circ(\text{H}_2\text{O}) = +285,84 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \rightarrow E^0 = \frac{\Delta H_d^\circ(\text{H}_2\text{O})}{2 \cdot F} \approx 1,48\text{ V} \quad (2.10)$$

$$\Delta S_d^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) = +163,15 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (2.11)$$

Uma vez que a célula atinge o potencial de equilíbrio, as reações de eletrodo são inerentemente lentas e precisam a aplicação de um sobrepotencial η , acima do potencial de equilíbrio, para dar partida às reações e superar as barreiras de ativação, as baixas taxas de reação e formação de bolhas. Assim, energia adicional deve ser fornecida ao sistema. Esta energia adicional representa uma queda de potencial $iR_{\text{célula}}$. O potencial da célula é descrito na equação 2.12.

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{ânodo}} - E_{\text{cátodo}} + \sum \eta + iR_{\text{célula}} \quad (2.12)$$

A queda de potencial $iR_{\text{célula}}$ são ocasionadas pelas resistências do circuito elétrico externo com os eletrodos, as resistências originadas pelos sobrepotenciais de reação no ânodo e cátodo, pela formação de bolhas impregnadas à superfície dos eletrodos, pela membrana separadora e pela da solução. A queda de potencial de um sistema de eletrólise pode ser representadas analogamente em um circuito elétrico de resistências em serie como mostrado na Figura 2.6.



Fonte: Adaptado de (Zeng et al., 2009).

Figura 2.6: Circuito elétrico de resistências análogo a um sistema de eletrólise.

O valor do potencial da célula sempre se encontra entre 1,8 e 2,0 V para densidade de corrente de $1.000 - 300\text{ A/m}^2$ (Kinoshita, 1992)

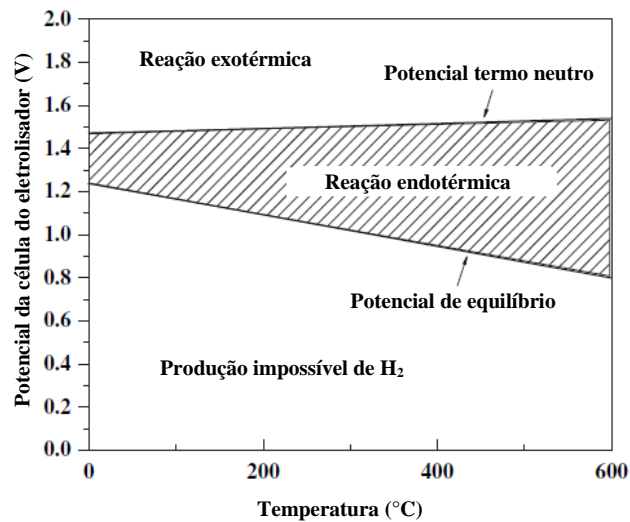
O sobrepotencial total é a somatória das barreiras da energia de ativação das reações de evolução de hidrogênio e oxigênio, concentração da solução eletrolítica e formação de bolha. Se é considerada uma situação na qual as bolhas de gases e as diferenças de concentrações

pudessem ser negligenciadas, a somatória dos sobrepotenciais pode ser calculada pela equação 2.13.

$$\sum \eta = |\eta_{\text{ânodo}}(j)| + |\eta_{\text{cátodo}}(j)| \quad (2.13)$$

onde j é a densidade de corrente (corrente dividido pela área) na qual a célula de eletrólise opera. O sobrepotencial e as perdas ôhmicas incrementam com o incremento da densidade de corrente.

A Figura 2.7 é uma relação entre o potencial do eletrolisador e a temperatura de operação. Nesta, é possível identificar três regiões onde a eletrólise não pode acontecer ou acontece de forma endotérmica ou exotérmica, dividido pelos potenciais de equilíbrio (potencial reversível) e o potencial termo neutro.

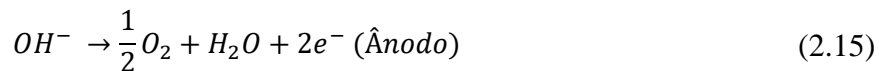


Fonte: Adaptado de (Zeng et al., 2009).

Figura 2.7: Potencial da célula de eletrólise para produção de hidrogênio em função da temperatura.

2.4.1 Eletrólise alcalina da água

A eletrólise alcalina da água é a tecnologia de maior maturidade e mais desenvolvida. Por mais de 100 anos, eletrolisadores alcalinos são utilizados em aplicações industriais e na atualidade continua tendo domínio no mercado e é utilizado onde altas purezas são requeridas (Jürgen et al, 2009). Em eletrolisadores alcalinos, os eletrodos são imersos em soluções alcalinas de KOH ou NaOH em concentrações de massa de 20% (m/m) até 40% (m/m). Na célula, os compartimentos dos eletrodos são separados por uma membrana porosa de compostos de materiais a base de polímeros, permitindo o transporte de íons hidroxila (OH^-) e tendo baixa permeabilidade de hidrogênio e oxigênio evitando assim a mistura de gases que podem resultar em risco de inflamabilidade ou explosão. As reações parciais são apresentadas nas equações 2.14 e 2.15.



Uma das principais vantagens desse tipo de eletrolisares frente a outras tecnologias são os custos dos materiais. Os eletrodos são fabricados em ferro, níquel e suas ligas. A desvantagem é a limitada densidade de corrente (400 mA/cm^2). Com respeito à operação, são considerados de baixa temperatura ($60 \text{ a } 90^\circ\text{C}$) e baixas pressões, porém, existem projetos de eletrolisadores de altas pressões que facilitam o emprego do hidrogênio posteriormente e excluem a necessidade da utilização de um compressor (Ursúa, Gandia, & Sanchis, 2012). Um conjunto de células alcalinas podem produzir até $740 \text{ m}^3/\text{h}$ de hidrogênio, enquanto a maior instalação produz até $30.000 \text{ m}^3/\text{h}$ com o número apropriado de conjuntos (Smolinka, Günther, & Garche, 2011). Na Figura 2.8, é apresentada uma ilustração esquemática do processo de eletrolisadores alcalinos.

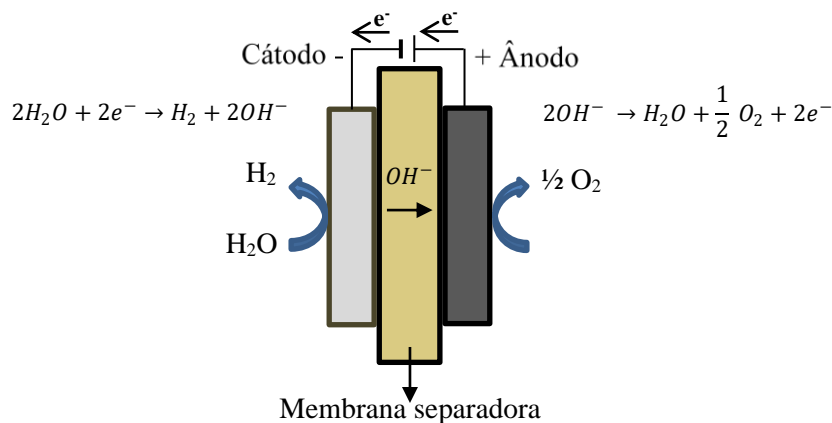


Figura 2.8: Esquema de célula alcalina.

2.4.2 Eletrólise da água em membrana polimérica de troca de prótons (PEM)

A diferença desta tecnologia com respeito a eletrolisadores alcalinos é que não utiliza eletrólito líquido. Em seu lugar, emprega uma membrana de eletrólito polimérico de condução de próton de caráter ácido. Assim, só água deionizada circula pela célula. As células do conjunto são muito compactas, e apresentam alta eficiências e altas densidades de corrente (2 A/cm^2).

A membrana cumpre dupla função, ela transporta as cargas iônicas (prótons solvatados) e evita a mistura dos gases produzidos. O eletrólito sólido polimérico utilizado é o Nafion® desenvolvido por E.I. DuPont Co. no final dos anos 1960. Esta membrana apresenta boa estabilidade química, mecânica e térmica para a alta condutividade de prótons. A célula desta tecnologia consiste em eletrodos prensados contra a membrana polimérica, formando assim o conjunto eletrodo-membrana-eletoado (MEA – *Membrane Electrode Assembly*). A desvantagem é que apesar dos prótons móveis permanecerem confinados dentro da membrana, o caráter ácido muito forte requer materiais com boa resistência à corrosão. Assim, unicamente catalisadores de metais nobres (Pt, Ru, Pd) são utilizados, elevando os custos da tecnologia.

O estado da arte da tecnologia utiliza metais de alta atividade como Pt/Pd no cátodo para evolução de hidrogênio, e IrO₂/RuO₂ (Shiva Kumar & Himabindu, 2019). Portanto, o principal desafio da tecnologia é redução de custo de produção mantendo a alta eficiência. O processo consiste no bombeamento de água ao ânodo onde a molécula da água é dividida em oxigênio, prótons (H⁺) e elétrons (e⁻). Os prótons são conduzidos pela membrana até o cátodo enquanto os elétrons são transferidos por um circuito externo que fornece a força eletromotriz (potencial da célula) para a reação. No cátodo, os prótons e elétrons recombina formando hidrogênio. Isto é representado no esquema da Figura 2.9.

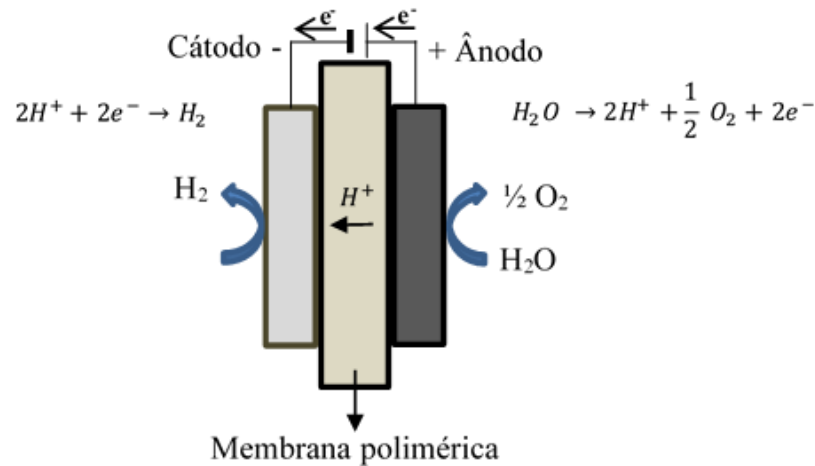


Figura 2.9: Esquema de célula tipo PEM.

2.4.3 Eletrólise da água de Óxido Sólido (SOEC)

A tecnologia por óxido sólido consiste na eletrólise de altas temperaturas, operando na faixa entre 800°C e 1.000°C, portanto, o processo é a partir de vapor de água. Isto reduz significativamente o consumo de energia elétrica requerido para a produção de hidrogênio e assim, incrementa a eficiência, porém, uma fonte de calor a altas temperaturas é necessária. Assim, operam próximo a reatores nucleares (El-shafie, Kambara, & Hayakawa, 2019). As altas temperaturas causam a rápida degradação dos componentes da célula, mantendo esta tecnologia ainda em estágio de P&D.

O processo consiste basicamente na condução de O²⁻ em materiais cerâmicos que atuam como eletrólito. O material mais comumente utilizado é a zircônia ZrO₂ estabilizado com ítrio e óxido de escândio. O princípio de operação consiste no fornecimento de vapor de água no cátodo onde é descomposto em hidrogênio e os íons de óxido migram pelo eletrólito ao anodo, onde recombina para formar moléculas de oxigênio. A célula de oxido solido é ilustrada na Figura 2.10.

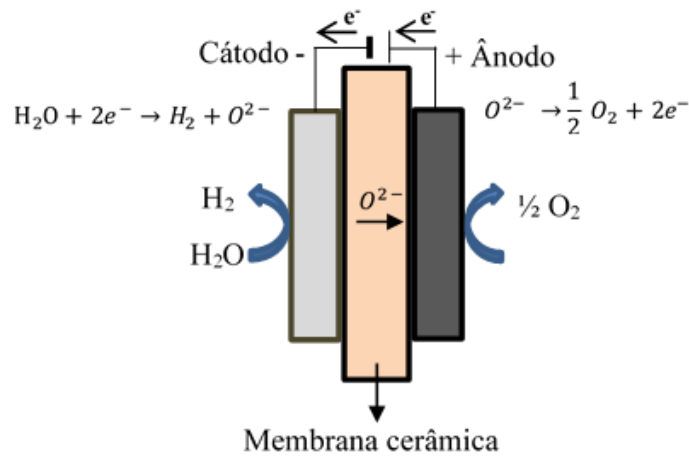


Figura 2.10: Esquema de célula de Óxido Sólido (SOEC).

2.5 Comparação das tecnologias, fabricantes e projetos no Brasil

A Tabela 2.1 apresenta as comparações e principais características das tecnologias para produção de hidrogênio por eletrólise da água. A Tabela 2.2 apresenta os principais fabricantes de eletrolisadores no mundo e as características de operação e desempenho deles.

Tabela 2.1: Comparação e características das tecnologias dos eletrolisadores.

Tecnologia	Alcalina	PEM	SOEC
Estado da tecnologia	Maturidade comercial	Maturidade comercial	P&D
Eficiência	60 – 80%	80%	≈100%
Temperatura de operação	70 – 90°C	50 – 80°C	700 - 850°C
Pressão de operação	1 – 30 bar	< 70 bar	1 bar
Eletrólito	25-30 wt% KOH aquoso	PFSA – Nafion	$Y_2O_3 - ZrO_2, Sc_2O_3 - ZrO_2, MgO - ZrO_2, CaO - ZrO_2$
Transportador de carga	OH^-	H^+	O^{2-}
Separador	ZrO ₂	Eletrólito sólido	Eletrólito sólido
Catalisador	Ni/Fe	Pt, Ir, Ru	Ni-YSZ ou Ni-GDC cermet

Fonte: (Jopek, 2015).

Tabela 2.2: Fabricantes de eletrolisadores e características dos sistemas.

Fabricante	Origem	Tecnologia	Capacidade de produção (Nm ³ /hr)	Pressão	Consumo Energético (kWh/Nm ³) (Eficiência (%))
NEL Hydrogen	Noruega	Alcalina	480	1	~4,5 (~65)
Hydrogenics	Canadá/Europa	Alcalina	60	10 – 25	~5,2 (~60)
McPhy	França	Alcalina	60	10	~5,2 (~60)
Siemens	Alemanha	PEM	60	30	~4,9 (~60)
ITM	Reino Unido	PEM	2,4	15	~4,8 (~60)

Fonte: (Jopek, 2015).

Atualmente no Brasil estão em andamento três projetos de produção de hidrogênio por eletrólise da água. O Parque Tecnológico Itaipu (PTI), localizado em Foz do Iguaçu, conta desde 2014 com uma Planta Experimental de Produção de Hidrogênio utilizando tecnologia alcalina com capacidade de produção de 10 Nm³/hr para estudos do ciclo de produção, purificação, compressão, armazenamento e células a combustível, fazendo uso da energia vertida turbinável da usina hidrelétrica de Itaipu, isto é, os excedentes de energia não aproveitados (PTI, 2021). A companhia Energética de São Paulo (CESP) desenvolve desde 2017 o projeto de armazenamento de energia em hidrogênio na usina hidrelétrica Eng. Sergio Mota, envolvendo geração solar fotovoltaica e aerogeradores (SILVA, et al., 2019). A CESP conta com um eletrolisador tipo PEM com capacidade de produção de 20 Nm³/hr. Recentemente, FURNAS instalou uma planta de produção de hidrogênio na usina hidrelétrica de Itumbiara com o intuito de desenvolver a sinergia entre fontes hidrelétrica e solar com armazenamento sazonais e intermitentes em sistemas de hidrogênio e eletroquímico (FURNAS, 2021).

Em nível industrial no Brasil e na América Latina, tecnologias de eletrólise são muito utilizadas para produção de cloro e álcalis (Clorosur, 2021). Neste processo, é obtido como subproduto a soda caustica (NaOH) e o hidrogênio (H₂). Logo, o hidrogênio pode ser utilizado como combustível ou para a fabricação de ácido clorídrico (HCl).

2.6 Eletrolisador Alcalino

Eletrolisadores da tecnologia alcalina consistem em um conjunto de células imersas em solução eletrolítica de hidróxido de potássio (KOH) com concentrações entre 20% (m/m) e 40% (m/m). O eletrolisador está conformado por peças internas como o diafragma separador, eletrodos (cátodo e ânodo), pré-eletrodos, placa bipolar, placas estruturais, entre outras. A Figura 2.11 apresenta o eletrolisador montado, onde as células de eletrólise são prensadas entre terminais. Nos terminais são realizadas as conexões elétricas fornecendo a energia elétrica em

corrente contínua retificada num circuito de condicionamento de potência, e a conexão hidráulica para entrada e saída da solução de hidróxido de potássio e dos gases produzidos.

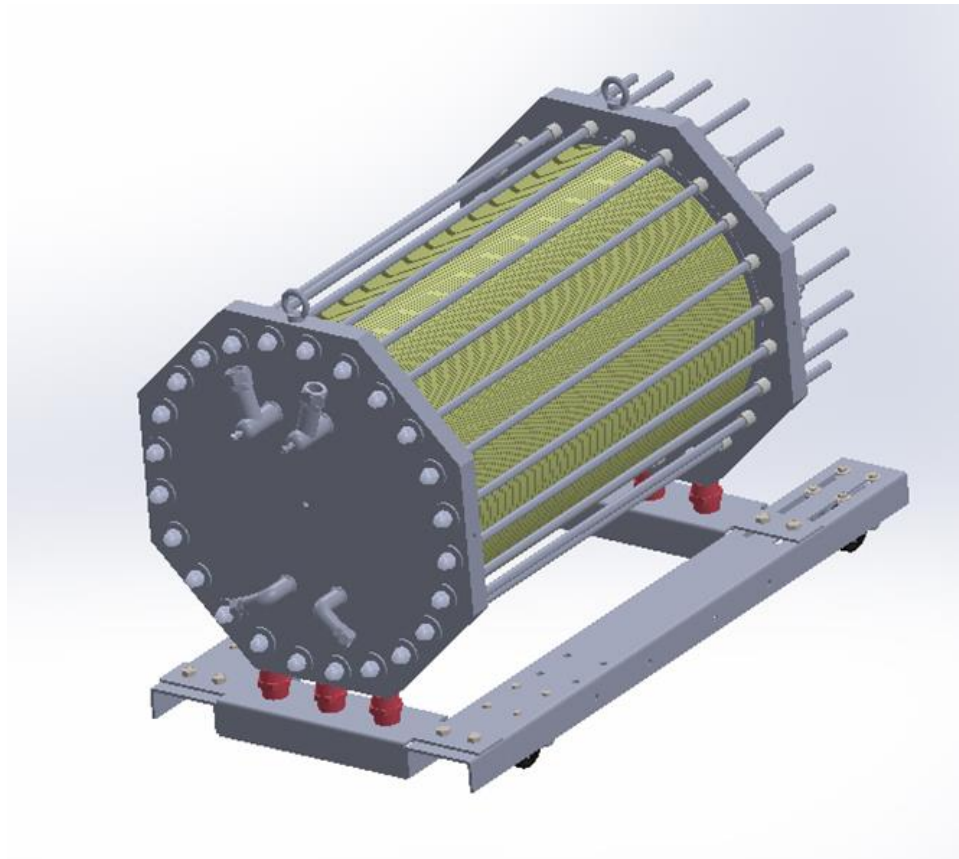


Figura 2.11: Vista do conjunto de células montado no eletrolisador.

Na Figura 2.12 é observado uma vista expandida interna do arranjo do eletrolisador. Os componentes internos são sustentados por estruturas de material termoplástico de alto desempenho (IRENA, 2020). As estruturas também conformam os *manifolds* para distribuição individual da solução de KOH nos compartimentos catódicos e anódicos da célula, assim como também os *manifolds* de coleta individual dos gases de H_2 e O_2 produzidos, e saída da solução.

A célula é dividida por um diafragma de separação entre o cátodo e o ânodo, cuja função é evitar a mistura dos gases produzidos, já que pode criar uma atmosfera inflamável e reduzir a eficiência faradaica (Jopek, 2015). Além disto, devem ser permeáveis aos íons de hidróxido e à água. Na primeira geração da tecnologia eram utilizados diafragmas de Asbestos que posteriormente foram retiradas do mercado por serem cancerígenas (IRENA, 2020). O Asbesto foi substituído por diafragmas comerciais de polisulfona com óxido de zircônio, conhecido como Zirfon® da Agfa-Gvaert Group (Jopek, 2015). Fabricantes de eletrolisadores como a Hydrogenics, utilizam membranas separadoras de troca iônica (IMET®) de patente própria (Cummins, 2021).

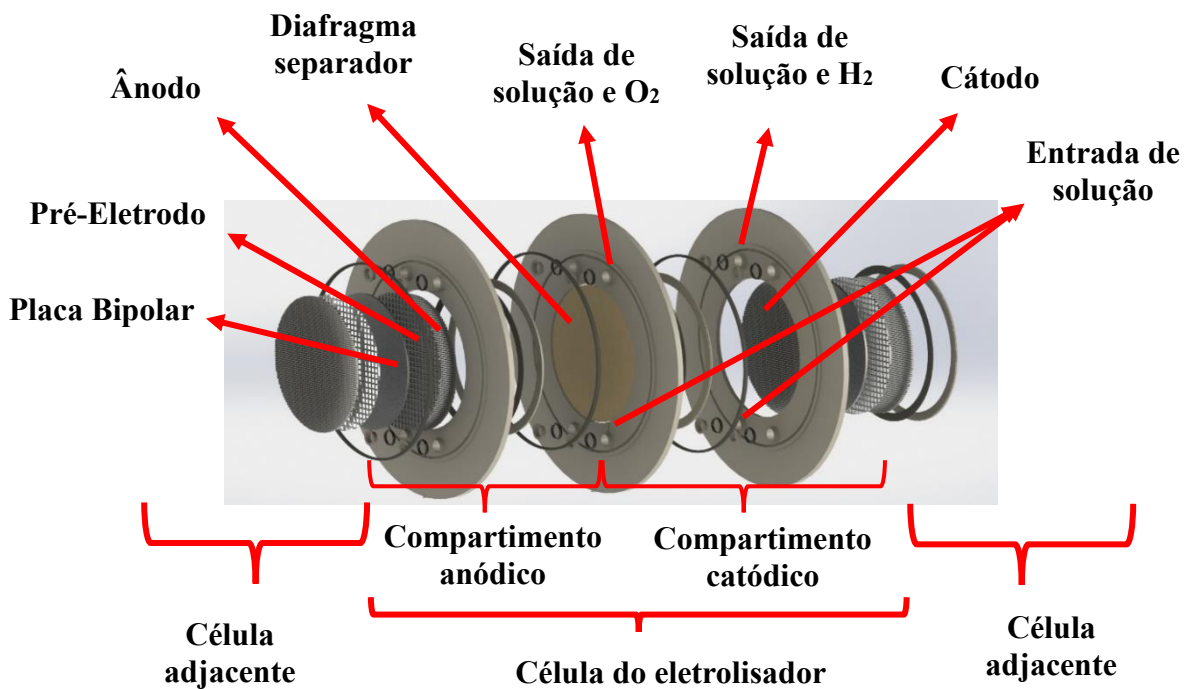
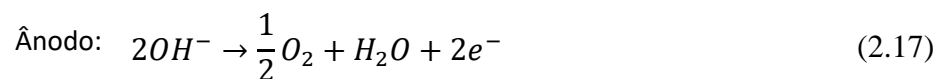


Figura 2.12: Vista explodida da composição interna das células de eletrólise do eletrolisador alcalino.

2.6.1 Eletrodos

A produção dos gases acontece nos eletrodos. No cátodo, polarizado negativo, acontece a reação de evolução de hidrogênio (HER por suas siglas em inglês), onde elétrons vindos de um circuito externo são fornecidos para a decomposição da água. Os íons de hidróxidos são decompostos no ânodo, polarizado positivo, e dá lugar à evolução de oxigênio (OER por suas siglas em inglês) e formação de água. As reações básicas são apresentadas nas equações 2.16, 2.17 e 2.18.



Eletrodos para produção de hidrogênio e oxigênio devem apresentar boa resistência à corrosão, alta condutividade, boa atividade electrocatalítica para reações electroquímicas e baixo custo. O desempenho dos eletrodos depende da composição do catalisador, sua microestrutura e área superficial. Inicialmente, era utilizado aço inoxidável e ferro como eletrodos pelo baixo custo e baixo sobrepotencial para evolução de oxigênio; porém, estes materiais se demonstram quimicamente instáveis e apresentaram altos sobrepotenciais em soluções alcalinas altamente

concentradas a elevadas temperaturas (Jopek, 2015; Pletcher & Li, 2011). Eletrodos de níquel, óxidos de níquel e ligas porosas níquel Raney são amplamente utilizados devido a seu baixo preço, boa estabilidade química e resistência à corrosão (Santos, et al., 2013; Huot & Brossard, 1987). Outras ligas utilizadas são o Ni-Fe (Gong & Dai, 2014) no ânodo e Ni-Mo no cátodo (Brauns & Turek, 2020; Gong, Wang, Chen, Hwang, & Dai, 2015). Estado da arte são catalizadores de IrO₂ e RuO₂, porém estes catalizadores são escassos e apresentam altos custos, inviabilizando uma produção econômica de H₂.

2.6.2 Configuração Zero Gap

As células do eletrolisador estão configuradas no modo “Zero Gap”. Neste tipo de configuração, os eletrodos são prensados contra as faces opostas do diafragma separador de gases e, portanto, estão separados unicamente pela espessura do diafragma (<0,5mm). Em configurações estandar, as células permitem a existência de uma abertura entre os eletrodos. Usando a configuração Zero Gap, a abertura é evitada, reduzindo a queda ôhmica gerada pela transferência iônica na solução entre o cátodo e o ânodo (Phillips & Dunnill, 2016). A configuração é lograda dispoendo um médio elástico condutor (o pré-eletoadro) entre o eletrodo e a placa bipolares, preenchendo a abertura deixada na célula. Isto permite com que o cátodo, o diafragma e o ânodo, sejam levados a terem um contato firme e uniforme entre eles a partir do suporte dado pelo material elástico quando prensados entre os terminais. Como os eletrodos estão encostados contra o diafragma, as bolhas formadas durante a produção dos gases são forçadas a saírem pela parte traseira dos eletrodos reduzindo sua contribuição ao potencial total da célula (Yasuhide, 2015). Por isto, eletrodos porosos do tipo Níquel Raney, esponjas de níquel, ou malhas, são utilizados. As Figuras 2.13 e 2.14 apresentam o esquema configuração padrão e Zero Gap, respectivamente.

Os pré-eletrodos podem ser feitos de malha ou esponja de níquel e de aço inoxidável revestidos; porém, estes podem sofrer corrosão quando aplicados a altos sobrepotenciais na presença de oxigênio.

Placas bipolares devem apresentar boa condutividade elétrica, baixa resistência ao contato e resistência à corrosão (Richards & Schmidt, 2011). Devido ao baixo custo, aço inoxidável e níquel são os materiais mais utilizados (Phillips & Dunnill, 2016).

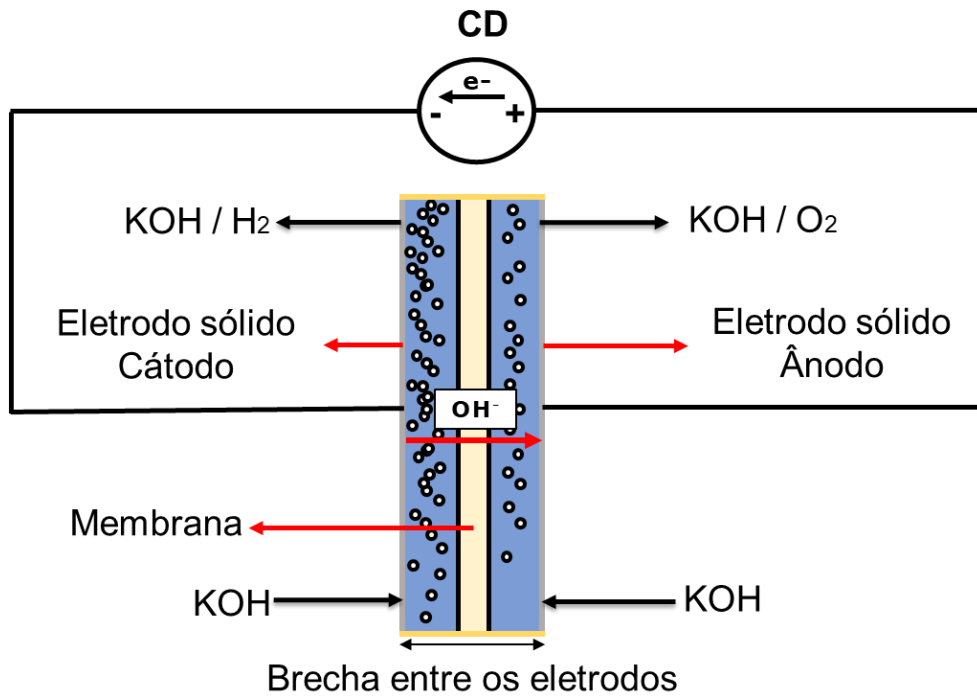


Figura 2.13: Configuração padrão de célula de eletrólise.

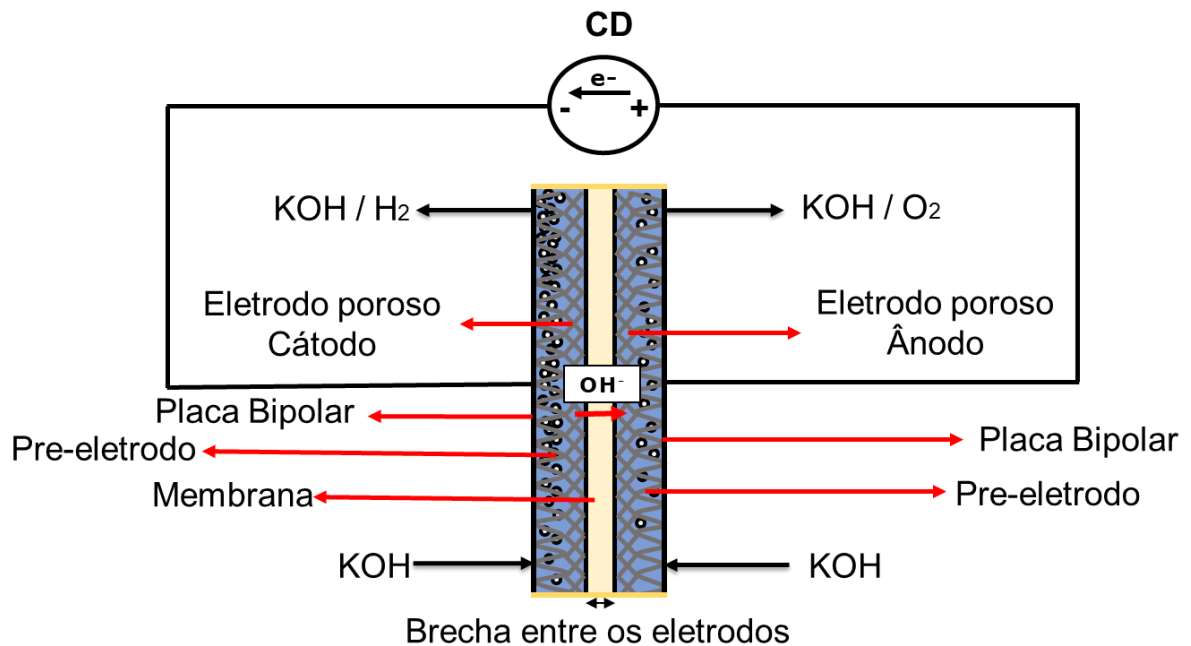


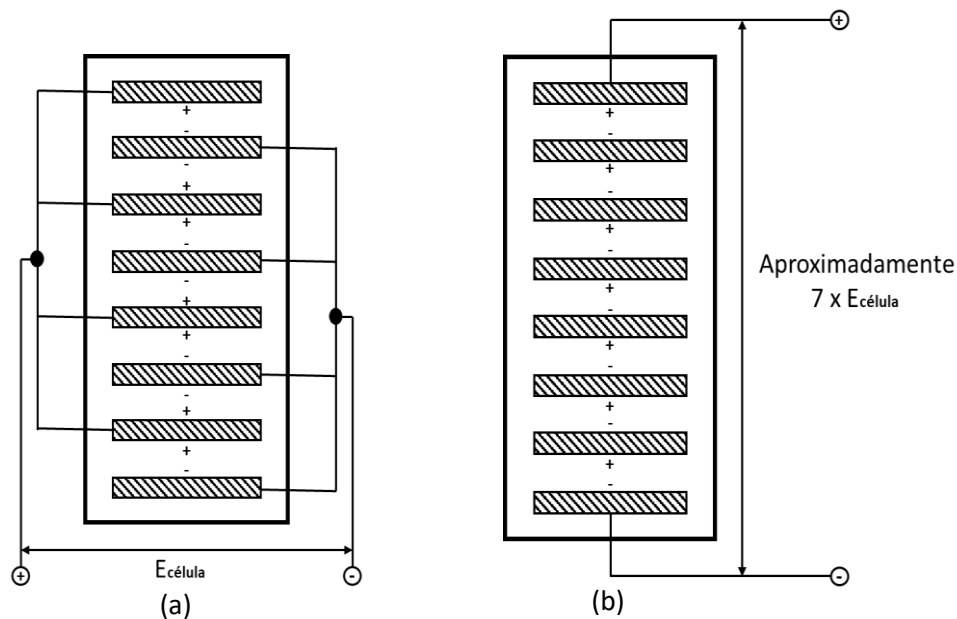
Figura 2.14: Configuração *Zero Gap* da célula de eletrólise.

2.6.3 Conexão elétrica entre as células

As células do eletrolisador podem ser ligadas eletricamente em série ou paralelo. Quando são ligadas em paralelo são células monopolares e quando são ligadas em série são células bipolares.

Em células monopolares (Figura 2.15(a)), o contato elétrico externo liga cada eletrodo e o potencial é aplicado entre cada cátodo e ânodo. Neste arranjo, os cátodos e ânodos alternam e as duas faces do eletrodo está polarizado no mesmo potencial. Conexões monopolares requerem baixo potencial e altas correntes.

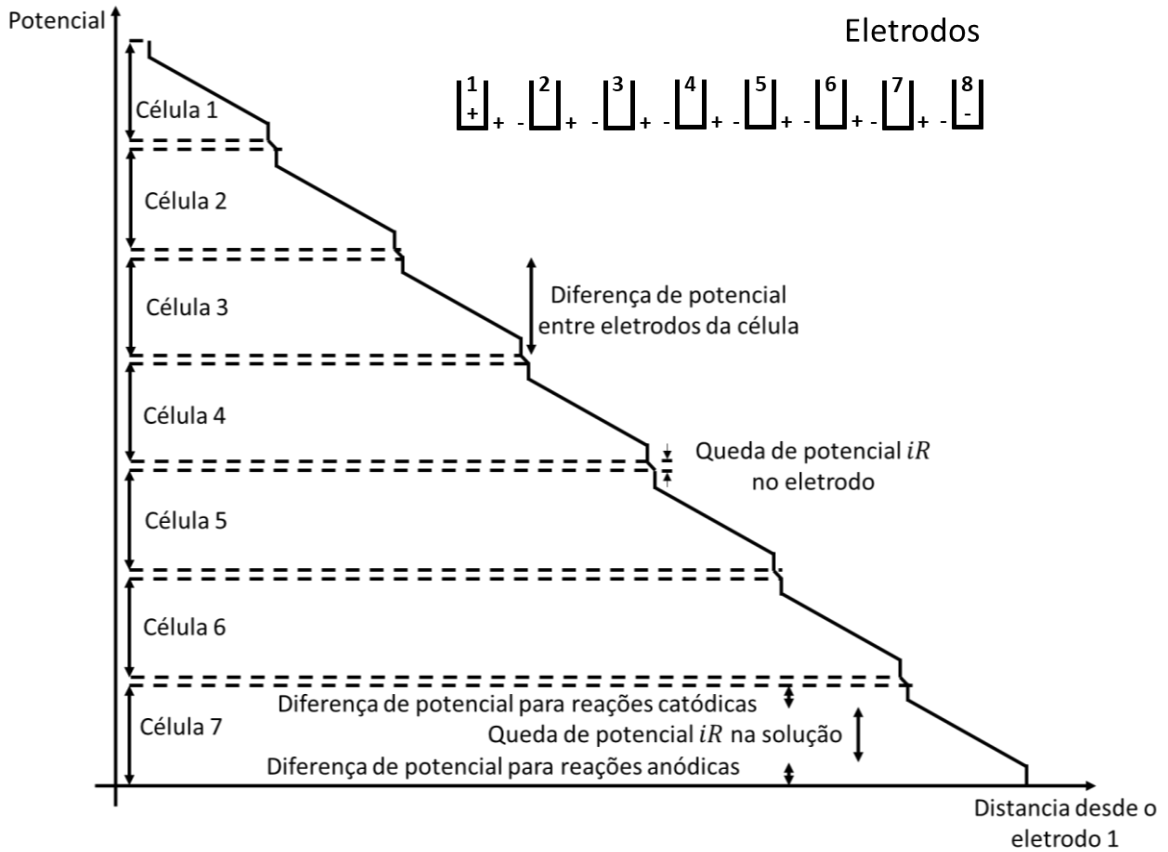
Nas células bipolares (Figura 2.15(b)), o contato elétrico é realizado só nos terminais externos e as reações nas células ocorrem onde uma diferença de potencial apropriada estiver presente. A diferença de potencial aplicada nos extremos do eletrolisador é distribuída ao longo do conjunto de células do eletrolisador por indução eletrostática (Hu & Wu, 2003; Pletcher & Walsh, 1990).



Fonte: Adaptado do (Pletcher & Walsh, 1990).

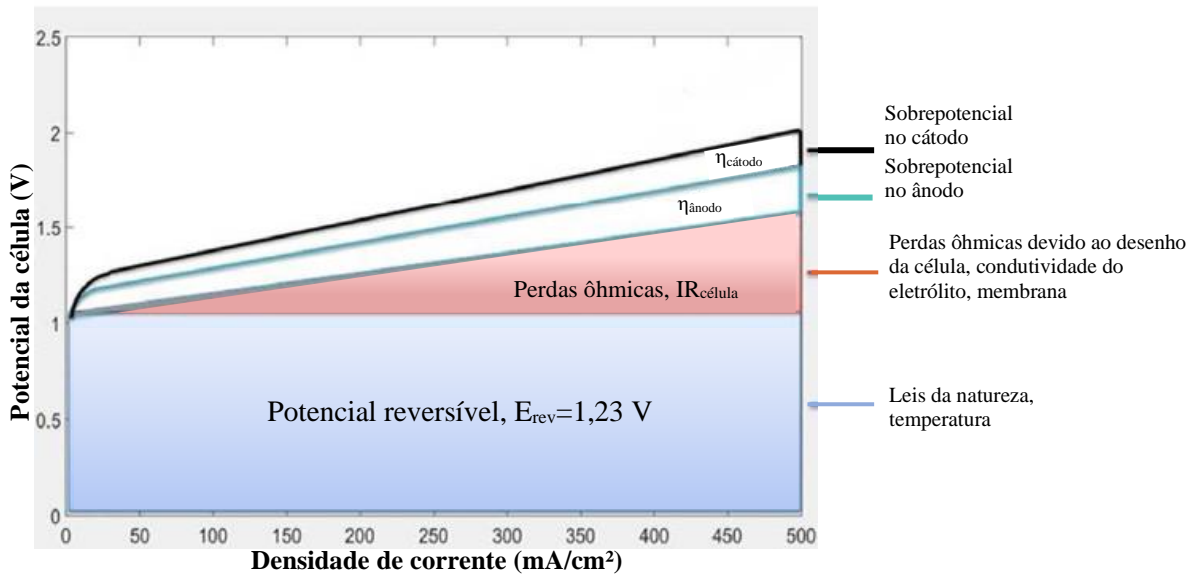
Figura 2.15: Conexão elétrica (a) monopolar e (b) bipolar das células do eletrolisador.

A Figura 2.16 apresenta a distribuição do campo potencial no eletrolisador bipolar da Figura 2.15(b) e demonstra como os 8 eletrodos podem funcionar como 7 células. A distribuição do potencial acontece entre as células terminais com os contatos elétricos. Maior parte do potencial acontece na solução eletrolítica já que os eletrodos metálicos apresentam alta condutividade. Portanto, se o potencial aplicado for suficiente para conduzir corrente elétrica no eletrolisador, então uma diferença de potencial equivalente a uma célula monopolar existiria entre os eletrodos (1) e (2), (2) e (3), e assim por diante (Pletcher & Walsh, 1990). A magnitude das contribuições do potencial na célula é apresentada na Figura 2.17. O incremento da densidade de corrente nos eletrodos faz com que as perdas ôhmicas sejam mais proeminentes, sendo o fator dominante à altos valores. O sobrepotencial no ânodo é maior que no cátodo pois as reações de oxidação são mais lentas.



Fonte: Adaptado do (Pletcher & Walsh, 1990).

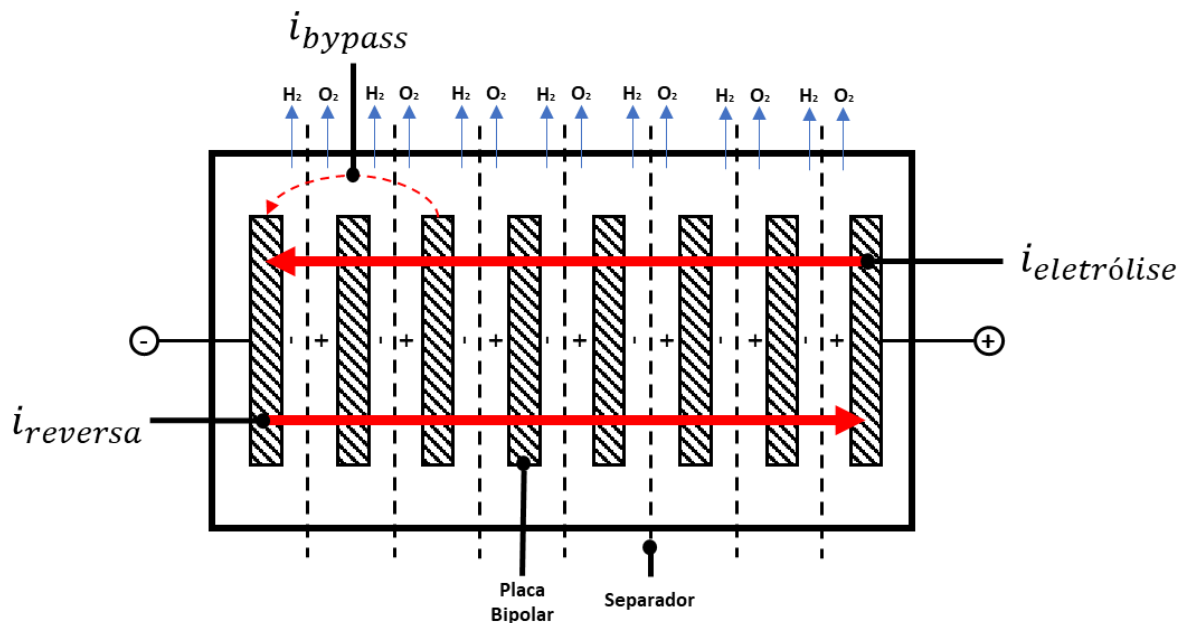
Figura 2.16: Distribuição de potencial nas células do eletrolisador.



Fonte: Adaptado de (Phillips & Dunnill, 2016).

Figura 2.17: Contribuições individuais ao potencial da célula.

Na configuração bipolar, os eletrodos de células adjacentes, ânodo e cátodo, são montados nas faces opostas de uma placa bipolar. Portanto, a placa bipolar se encarrega de fazer a ligação em série entre células adjacentes, além de servir de parede de partição entre os compartimentos catódicos e anódicos das células adjacentes. Assim, faces opostas das placas bipolares apresentam polaridades diferentes. Isto da maior simplicidade à conexão elétrica e permite produzir a mesma quantidade de produto que células monopolares utilizando menor corrente e maior potencial, sendo então uma forma mais econômica de utilizar a potência. Por outro lado, este tipo de ligação pode apresentar vazamento de corrente (corrente “bypass” ou shunt) e correntes reversas (Figura 2.18).



Fonte: Adaptado de (Uchino, et al., 2018; Pletcher & Walsh, 1990).

Figura 2.18: Diagrama esquemático dos fenômenos de corrente que ocorrem no eletrolisador bipolar.

Correntes de fuga podem acontecer entre eletrodos de diferentes células vizinhas devido à diferença de potencial e se um caminho de corrente estiver presente pelo material utilizado no corpo da célula ou um caminho eletrolítico. A presença de correntes de fugas reduz a eficiência da corrente e processos de corrosão.

Correntes reversas acontecem por um fluxo natural de corrente em direção inversa à corrente da eletrólise durante o desligamento do eletrolisador. Esta corrente ocasiona também processos corrosivos de degradação nos eletrodos e é um inconveniente quando são integradas às fontes intermitentes de geração de energia (Uchino et al., 2017; Prout & Moorhouse, 1990).

A inibição dos problemas ocasionados por corrente reversa e corrente bypass são de interesse industrial para o desenho de novos eletrolisadores em vista a melhorar a durabilidade dos eletrodos e obter operação eficientes dos eletrolisadores ligados às fontes de energia renováveis (Brauns & Turek, 2020).

Capítulo 3

Técnicas de caracterização

Neste capítulo são descritas as técnicas de caracterização utilizadas no desenvolvimento do trabalho. A caracterização da placa bipolar consistiu em duas partes: (1) caracterização química e morfológica da superfície (2) caracterização eletroquímica. A primeira consistiu na utilização de técnicas de caracterização de materiais tais como: (i) difração de raio X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia dispersiva de energia (EDS) e método de Brunauer-Emmet-Teller (BET). A segunda parte consistiu no estudo eletroquímico utilizando técnicas eletroanalíticas como voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

3.1 Difração de raios-X (DRX)

A DRX é uma técnica analítica não destrutiva popularmente utilizada para identificação de fases de um material cristalino¹ e pode fornecer informação sobre as dimensões de uma célula unitária². A técnica consiste em analisar interferência construtiva de um feixe de raios X monocromático (comprimento de onda único) de baixo comprimento de onda (na ordem de angstrom) que incide sobre uma amostra cristalina em diferentes ângulos. O feixe de raio X é gerado pela aceleração de elétrons num tubo de raios catódicos. Logo, ao incidir sobre a amostra, ocorre o espalhamento dos raios X, gerando novos feixes eletromagnéticos. A difração acontece quando o caminho percorrido pelo feixe incidente é igual ao caminho percorrido pelo feixe espalhado, produzindo uma interferência construtiva entre ondas superpostas, ou seja, os feixes espalhados ficam “em fase”. A interferência construtiva depende do comprimento de onda do feixe incidente e da distância entre os planos de átomos nas amostras. W.L. Bragg formulou a lei na qual relaciona o comprimento de onda do raio X com o espaçamento entre planos atômicos (Callister et al., 2008), descrita na equação 3.1.

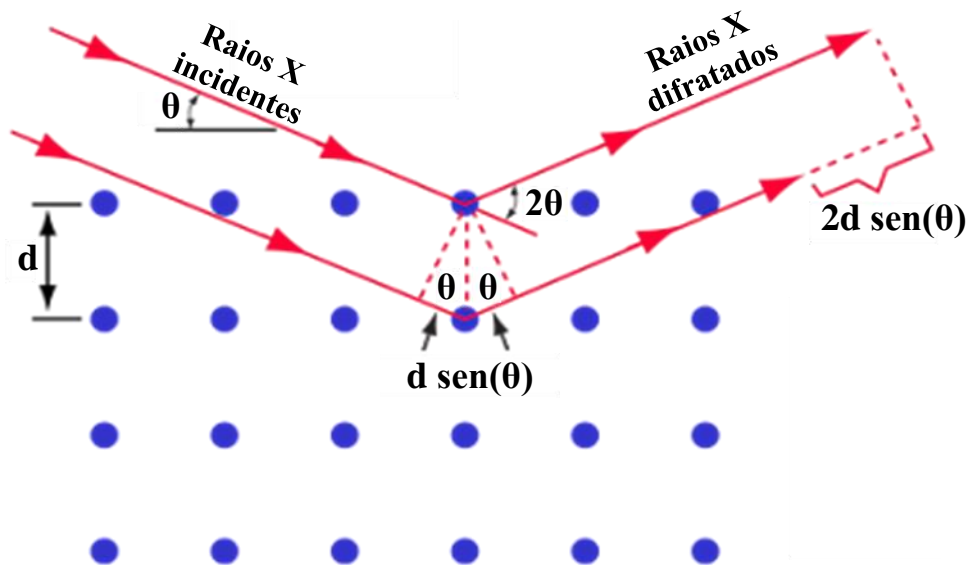
¹ Um material cristalino é uma classificação de sólidos nos quais átomos estão arranjados de forma periódica ou repetitiva sobre grandes distâncias atômicas.

² Células unitárias são pequenas subdivisões repetitivas de uma estrutura cristalina.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (3.1)$$

onde n é a ordem de reflexão (1ª, 2ª, 3ª, ... ordem de reflexão), λ é o comprimento de onda do feixe incidente, d é a distância entre os planos adjacentes e θ é o ângulo do feixe incidente ou refletido em relação ao plano responsável pelo espalhamento.

A interpretação da Lei de Bragg pode ser realizada observando a Figura 3.1. Na Figura, é assumido que o ângulo θ do feixe de onda difratado com os planos atômicos, separados por uma distância d , é igual ao ângulo do feixe de onda incidente. Como mencionada anteriormente, a existência de uma onda difratada, ocorre quando os feixes de raio X espalhados estão em fase. Para que isto aconteça, a diferença do caminho percorrido na incidência e na difração tem que ser igual a um número inteiro (n) do comprimento de onda λ . O termo n é, portanto, a diferença dos caminhos, em termos do número de comprimentos de onda, percorrido entre ondas espalhadas pelos planos adjacentes de átomos. Assim, a Lei de Bragg é uma equação extremamente importante para indexar padrões de difração de raio X, e, portanto, determinar informações como a estrutura cristalina de um material (Suryanarayana & Nornot, 1998).



Fonte: Adaptado de (Callister et al., 2008).

Figura 3.1: Esquema da difração de raio X em um cristal.

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica não destrutiva que permite a caracterização da superfície de materiais heterogêneos em escala nanométrica a partir da geração de imagens. A técnica utiliza um feixe focado de elétrons de alta energia para gerar

sinais pela interação com os elétrons atômicos da superfície de uma amostra sólida (Akhtar et al., 2018).

Os sinais derivados desta interação são chamados de elétrons secundários, elétrons retro espalhados, raio X, elétrons de Auger e fótons de várias energias. O espalhamento de sinais produzidos na amostra é gerado da interação elástica e inelástica³ entre o feixe incidente de elétrons e a amostra. Estes são obtidos de um volume específico de emissão dentro da amostra e são utilizados para mensurar diferentes características tais como composição, topografia da superfície, cristalografia etc. O volume de interação depende do número atômico, concentração de átomos da amostra e da energia de aceleração do feixe incidente. O aumento na energia de aceleração dos elétrons aumenta o volume de interação dos elétrons que penetram mais profundamente e se a concentração de átomos e o número atômico é elevado, o volume de interação será menor devido ao que o material irá absorver ou reter mais elétrons, gerando assim irá gerar volumes de interação pequenos. Outro parâmetro de interesse no volume de interação é o ângulo de incidência do feixe de elétrons. A aparência tridimensional da imagem é devido à grande profundidade de foco do MEV.

O feixe de elétrons, produzidos e emitidos num canhão de elétrons, são acelerados por aquecimento ou pelo fornecimento de uma elevada energia (1 – 40 keV). Uma exigência para obter imagens com alta resolução e a operação do MEV em condição de alto vácuo para evitar a interação entre os elétrons do feixe e as moléculas de gás. Os sinais espalhados são coletados por um detector e, dependendo do sinal coletado, diferentes informações da amostra podem ser observadas.

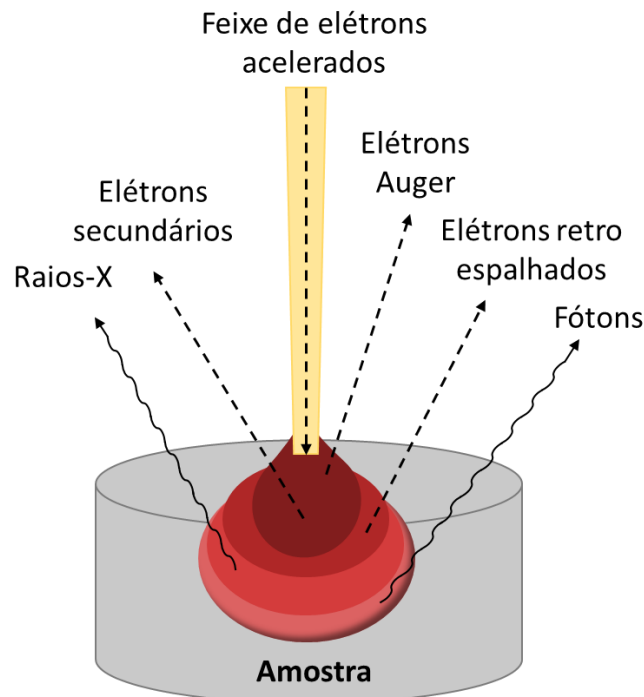
No MEV, o sinal de interesse é a variação da emissão de elétron secundário que acontece quando o feixe de elétrons faz uma varredura ao longo da superfície da amostra devido à diferença na topografia da superfície. Os elétrons secundários são obtidos no entorno da área de impacto do feixe, permitindo a obtenção de imagens a relativamente altas resoluções. A produção de elétrons secundários se dá por interação inelástica entre o feixe de elétrons incidentes e o campo elétrico de um elétron de um átomo. Na interação, acontece a transferência de energia do feixe incidente para o átomo resultando na ejeção de um elétron do átomo como elétron secundário, já que estes apresentam energia inferior a 50 eV. Sinais de raio X característicos também são gerados desta interação quando elétrons de orbitais superiores passam a ocupar a vacância deixada pela emissão dos elétrons secundários. Como cada elemento tem seus elétrons com energias bem definidas, os raios X gerados também terão energia característica bem definida, e é este o interesse na técnica de espectroscopia dispersiva de raio X (EDS) permitindo, portanto, identificar a composição elementar de materiais. O EDS normalmente é parte integrante do MEV que utiliza um detector de raios X para obter os sinais.

Por outro lado, se a interação for elástica, os elétrons incidentes interagem com o campo elétrico do núcleo de um átomo mudando a trajetória dos elétrons advindos do feixe, sem variação significativa de energia (<1 eV). Se os elétrons são desviados para fora da amostra são

³ Interação, ou espalhamento, inelástico e elásticos acontece quando o elétron incidente perde ou não energia, respectivamente.

chamados de elétrons retro espalhados, tendo níveis de energia desde 50 eV até energias quase iguais às dos elétrons do feixe incidente.

Geralmente, elétrons secundários são produzidos a profundidades aproximadamente de 5-50 nm, enquanto elétrons retro espalhados são produzidos a profundidades várias vezes maior e os raios X a profundidades ainda maiores. Isso acaba por influenciar a resolução espacial das imagens obtidas. A Figura 3.2. apresenta um esquema representativo do princípio da técnica do MEV.



Fonte: Adaptado de (Akhtar et al, 2018).

Figura 3.2: Sinais gerados pelas interações entre o feixe de elétrons acelerados e os átomos da amostra.

3.3 Método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

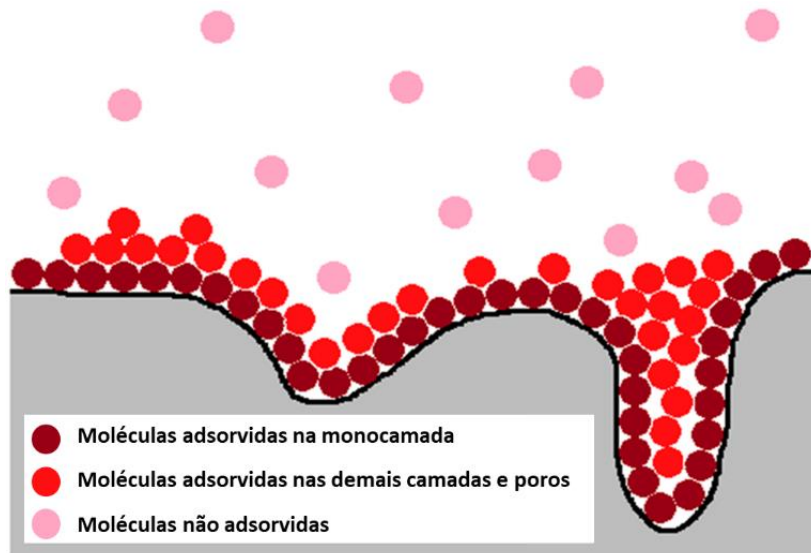
O método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) é o procedimento mais utilizado para avaliação de áreas específicas de superfícies de materiais porosos (Thommes, et al., 2015). Áreas superficiais de materiais podem ser alteradas durante o processo de sintetização e processamento. Se poros estão presentes na superfície ou no interior do material, criados por algum meio físico, a área superficial do material incrementa.

A determinação da área específica na teoria do BET é baseada no fenômeno de adsorção física⁴ de um gás inerte (geralmente nitrogênio) nas superfícies externas e internas de materiais porosos. O material, que se encontra cercado e em equilíbrio com o gás a uma determinada

⁴ Adsorção física, ou fisissorção, é um fenômeno reversível que acontece quando um gás absorvível é levado em contato com a superfície de um sólido adsorvente.

temperatura (T) e uma pressão relativa de vapor (p/p_o), adsorve fisicamente uma certa quantidade de gás (Fagerlud, 1973). A quantidade de gás adsorvido depende da pressão relativa de vapor⁵ e é proporcional à área externa e interna da superfície do material. A temperatura do material de amostra é mantida constante enquanto a pressão ou concentração do gás adsorvido é incrementado. A relação entre a pressão relativa e a quantidade de gás adsorvido a temperatura constante é denominado uma isoterma de adsorção. À medida que a pressão relativa é incrementada, mais moléculas são absorvidas na superfície e uma fina camada é formada na sobre o material (Figura 3.3).

O número de moléculas adsorvidas na monocamada é registrado pelo volume adsorvido. Como a área transversal da molécula do gás é conhecida, a área acessível da superfície pode ser calculada (Anton Paar, 2021); porém, o volume de gás adsorvido não apresenta uma relação linear com a pressão pela qual é utilizado a equação do BET.



Fonte: Adaptado de (Anton Paar, 2021).

Figura 3.3: Representação da formação de uma monocamada.

A equação do BET é utilizada para determinar o número de moléculas/átomos necessários de um gás para formar uma monocamada adsorvida em uma superfície sólida a uma determinada pressão relativa (p/p_o), descrita como (Brame & Griggs, 2016):

$$v = \frac{v_m \cdot c \cdot p}{(p_o - p) \cdot \left[1 + (c - 1) \cdot \left(\frac{p}{p_o} \right) \right]} \quad (3.2)$$

onde v é o volume de gás adsorvido, v_m é o volume da monocamada adsorvida, p é a pressão de equilíbrio do gás, p_o é a pressão de saturação e c é a constante do BET relacionada à energia de adsorção da primeira camada adsorvida. A equação pode ser rearranjada para uma função linear de p/p_o como:

⁵ A pressão relativa de vapor é a pressão exercida pelos vapores acima do líquido sobre certas condições de equilíbrio a uma determinada temperatura.

$$\frac{1}{v \cdot \left[\left(\frac{p_0}{p} \right) - 1 \right]} = \frac{c - 1}{v_m \cdot c} \cdot \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{v_m \cdot c} \quad (3.3)$$

A intercepção com o eixo y da função x pode ser utilizada como constante c e para o v_m :

$$c = 1 + \frac{\textit{inclinação}}{\textit{intercepção}} \quad (3.4)$$

$$v_m = \frac{1}{\textit{intercepção} + \textit{inclinação}} \quad (3.5)$$

Logo, a área específica de superfície S (m^2/gr) pode ser determinada por:

$$S = \frac{v_m \cdot N \cdot A}{22.400} \quad (3.6)$$

onde N é o número de Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$), A é área da seção transversal de uma única molécula de gás adsorvido ($0,162 \text{ nm}^2$ para uma molécula de N_2 adsorvido) e 22.400 cm^3 representa o volume de um mol de gás em condições normais de temperatura e pressão (CNTP).

A equação de BET é avaliada de forma padrão para valores de monocamadas na região de atividade de adsorção entre 5% e 35% de p/p_0 (Naderi, 2015). Isto é devido à simplicidade e aceitação da IUPAC. Pontos mensurados acima desta região podem levar à não linearidade.

O método de BET assume os seguintes pressupostos:

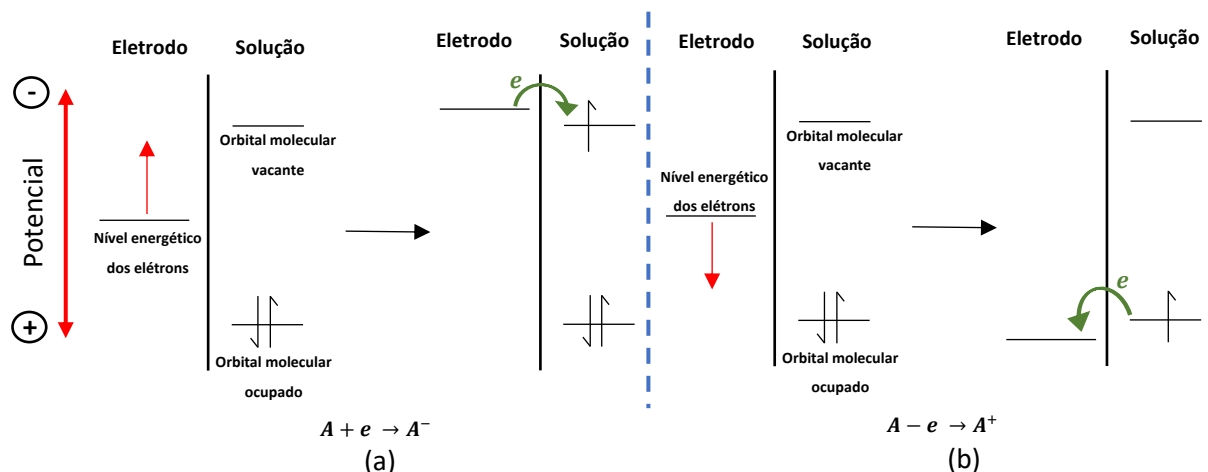
- A superfície é homogênea e a adsorção acontece equitativamente em toda a superfície sem sítios de sorções preferenciais;
- Interações de moléculas adsorvidas são limitadas unicamente como sítio de sorção para outras moléculas, ou seja, interações laterais entre moléculas ou entre fases são desconsideradas;
- A taxa de adsorção e dessorção estão em equilíbrio, sem mudança líquida no número de moléculas adsorvidas a uma determinada pressão de vapor;
- O processo é limitado cineticamente e não por restrições de difusão do gás;
- Na saturação adsorção é infinita e o número de camadas adsorvidas é grande o suficiente para considerar que a amostra está completamente cercada pelas moléculas adsorvidas.

3.4 Voltametria Cíclica

O desenvolvimento de sistemas eletroquímicos consiste no estudo de processos e fatores que afetam o transporte de carga através de interfaces químicas, como por exemplo, um condutor eletrônico (o eletrodo) e um condutor iônico (a solução eletrolítica) (Bard & Faulkner, 2001).

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica muito utilizada que permite o estudo inicial qualitativo e quantitativo dos processos de transferência de carga na oxidação e na redução de espécies moleculares em interfaces eletrodo/solução.

As reações de redução e oxidação acontecem de forma independente no cátodo e no ânodo da célula, respectivamente, quando o potencial adequado é aplicado no sistema. Estas são denominadas reações de meia célula. Cada reação responde a um potencial interfacial diferente no eletrodo correspondente; portanto, diferenças de potenciais no sistema devem ser medidos entre o eletrodo de interesse e um eletrodo de referência, o qual permanecerá com potencial invariável no tempo. Alterar o potencial do eletrodo de interesse é equivalente a mudar a energia do elétron dentro do eletrodo. Quando o eletrodo é polarizado com um potencial negativo, a energia do elétron é incrementada e podem atingir um nível necessário para ser transferido para um estado eletrônico vacante em espécies na solução. O fluxo de elétrons do eletrodo para solução é a corrente de redução. Do mesmo jeito, se o eletrodo for polarizado positivamente, a energia dos elétrons é reduzida e elétrons das espécies na solução podem encontrar um nível energético mais favorável no eletrodo sendo, portanto, transferidos para o eletrodo. Este fluxo de elétrons da solução para o eletrodo é a corrente de oxidação. A representação dos processos de redução e oxidação é esquematizado na Figura 3.4. O potencial no qual estes processos acontecem é o potencial padrão (E^0) específico para as substâncias químicas na solução.

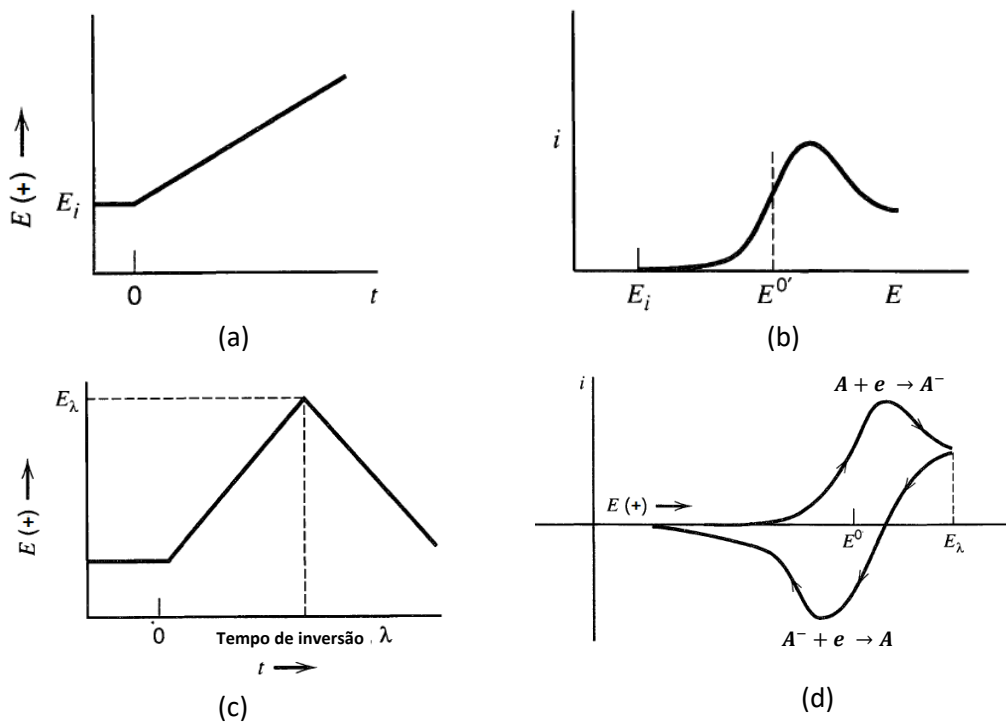


Fonte: Adaptado de (Bard & Faulkner, 2001).

Figura 3.4: Representação dos processos de (a) redução e (b) oxidação de uma espécie A na solução.

O comportamento eletroquímico de um sistema é estudado utilizando métodos voltamétricos de varredura em uma determinada faixa de potencial. Neste método, o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho com respeito ao eletrodo de referência, é variado de forma linear a uma determinada velocidade de varredura (LSV pelas siglas em inglês) (Figura 3.5a) e a resposta em corrente (i) é registrada (Figura 3.5b). Quando a varredura de potencial começa afastado do potencial padrão E^0 , unicamente correntes não-faradaicas⁶ fluem no sistema. À medida que o eletrodo é varrido no sentido anódico e se aproxima ao potencial padrão de oxidação E^0 , corrente começa a fluir e a reação de oxidação acontece. A resposta em corrente apresenta um pico registrado em função das espécies reativas que chegam à interface desde a solução do sistema por difusão.

Se o varrido de potencial é invertido (E_λ) na direção catódica, ou seja, se uma onda triangular for aplicada (Figura 3.5c), e a interface estiver com uma elevada concentração de espécies oxidadas, à medida que o potencial se aproxima ao potencial padrão, as espécies começam a ser reduzidas e uma corrente catódica começa a fluir. A curva da corrente reversa tem uma forma parecida ao do pico da corrente anódica pelas mesmas razões. O resultado obtido é denominado voltagrama cíclico (Figura 3.5d).



Fonte: Adaptado de (Bard & Faulkner, 2001).

Figura 3.5: (a) Potencial de varredura linear (LSV); (b) Curva i - E resultante; (c) Varredura de potencial cíclico (onda triangular). (d) Voltagrama cíclico resultante.

⁶ Processos faradaicos e não faradaicos podem acontecer nos eletrodos. No primeiro, o processo implica a transferência de elétrons através da interface eletrodo/solução e, portanto, a ocorrência de reações de redução e oxidação. No segundo, quando as condições não favorecem a promoção de transferência de elétrons, processos de adsorção e dessorção podem acontecer mudando a estrutura da interface em função do potencial ou da composição da solução.

O arranjo experimental mais comumente utilizado consiste em uma célula eletroquímica de três eletrodos. Na célula são imersos na solução um eletrodo de trabalho, um contra eletrodo e um eletrodo de referência ligados a um potenciostato. O potenciostato permite que a diferença de potencial entre o eletrodo de referência a o eletrodo de trabalho seja controlada com mínima interferência de queda ôhmica de potencial (IR). Para isto, a corrente que flui no eletrodo de referência deve ser minimizada, evitando assim a polarização deste e, portanto, mantém estável o potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. No lado do contra eletrodo, o experimento é desenhado de tal forma que os processos que ocorrem neste não são determinantes das velocidades de reação na célula, ou seja, condições devem ser garantidas para que a corrente no eletrodo de trabalho seja quem determina a resposta medida. Isto pode ser atingido utilizando um eletrodo de trabalho de área de superfície muito menor que a do contra eletrodo (Scholz, 2010).

3.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS pelas siglas em inglês) é uma ferramenta que permite a caracterização de propriedades elétricas de materiais e suas interfaces em células eletroquímicas. A EIS também é utilizada de forma abrangente em outras áreas de interesse, como o transporte eletrônico de semicondutores, processos cinéticos eletroquímicos em baterias, células fotovoltaicas, sistemas de corrosão e processos eletrocatalíticos (Carvalho & Andrade, 2006).

A impedância tem componente real e complexa quando uma corrente alternada flui em um circuito composto de resistores, capacitores e indutores. Os processos eletroquímicos da interface eletrodo/solução podem ser modelados utilizando componentes de um circuito elétrico equivalente que corresponde ao espectro de impedância do sistema experimental em análise (Wang, 2006).

A técnica de EIS consiste na medição da impedância eletroquímica do sistema a partir da aplicação de um sinal senoidal (corrente ou potencial) de baixa amplitude em uma faixa de frequências. A resposta senoidal obtida (corrente ou potencial) é um sinal senoidal de igual frequência ao sinal aplicado, porém de fase alterada. Pequenas amplitudes são utilizadas para obter respostas pseudo-lineares. (Gamry Instruments, 2021).

O sinal aplicado pode ser expresso como:

$$E_t = E_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t) \quad (3.7)$$

onde E_t é o potencial no tempo t , E_0 é a amplitude do sinal e ω é a frequência angular ($\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$) expressa em radianos e f é a frequência de oscilação do sinal em Hertz.

Em um sistema linear, a resposta do sinal de corrente I_t varia em fase (φ)⁷ e tem amplitude diferente que I_0 :

$$I_t = I_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \varphi) \quad (3.8)$$

Logo, a impedância eletroquímica (Z) é calculada por uma expressão análoga à lei de Ohm:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)}{I_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \varphi)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega \cdot t)}{\text{sen}(\omega \cdot t + \varphi)} \quad (3.9)$$

onde a impedância é expressa em termos da magnitude Z_0 e mudança de fase φ .

Considerando a expressão de Euler para funções complexas ($e^{i\varphi} = \cos(\varphi) + j \cdot \text{sen}(\varphi)$), a impedância (Z) pode ser derivada na forma cartesiana em duas partes, o número real Z' e a parte imaginária, Z'' :

$$Z(\omega) = Z' + j \cdot Z'' \quad (3.10)$$

onde j denota a unidade imaginária igual a $\sqrt{-1}$.

Segundo o ângulo de defasagem entre os sinais, a impedância total pode estar relacionada a elementos capacitivos ou indutivos. Estes são representados matematicamente como:

$$\text{Capacitor: } Z = \frac{1}{j\omega C} \quad (3.11)$$

$$\text{Inductor: } Z = j\omega L \quad (3.12)$$

onde C é o valor da capacitância em farad (F) e L é a indutância medida em henry (H).

A representação do resultado da impedância é realizada em um “Plano de Nyquist” ou diagrama de plano complexo (Figura 3.6). Neste, a impedância é representada como vetor de comprimento $|Z|$.

Da Figura, o ângulo de fase φ pode ser calculada por:

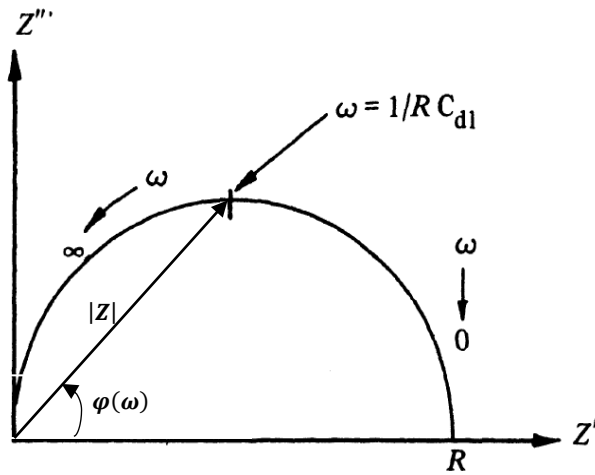
$$\varphi(\omega) = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (3.13)$$

Assim, a relação de impedância, sua magnitude e o ângulo de fase podem ser expressos como:

⁷ O ângulo de fase φ é a variação entre as fases de potencial e corrente, ou seja, da perturbação aplicada ao sistema e a resposta obtida.

$$Z = |Z| \cdot (\cos(\varphi) + j \cdot \text{sen}(\varphi)) \quad (3.14)$$

onde, $|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$.



Fonte: Adaptado de (Pletcher et al., 2011).

Figura 3.6: Diagrama do plano complexo de Nyquist para um circuito RC paralelo.

O gráfico da Figura 3.6 é uma série de pontos para diferentes valores de ω no qual é observado que resultados de baixa frequência estão do lado direito da curva enquanto os de alta frequência estão do lado esquerdo. A parte real do eixo das abscissas corresponde às contribuições das resistências e é medida em ohm (Ω). O lado da ordenada representa a parte imaginária, também medida em ohm (Ω), e está relacionada às contribuições indutivas e capacitiva da impedância. Nesta representação, o eixo imaginário é invertido para que os semicírculos capacitivos estejam localizados no quadrante superior do diagrama. Os valores da impedância em uma faixa de frequências são gerados por configurações típicas de sistemas eletroquímicos segundo o mecanismo eletroquímico predominante (Mengarda, 2012). Para valores elevados de frequência a impedância é plenamente capacitivo e para baixas frequências é plenamente resistivo e corresponde ao diâmetro R do semicírculo.

O semicírculo da Figura 3.6 representa o modelo análogo mais simples de uma reação faradaica para um circuito RC paralelo. Na modelagem deste circuito, o resistor é a representação da resistência (R) de polarização que corresponde ao processo de transferência de carga de faradaica e o capacitor é a capacitância (C_{dl}) associada à formação da dupla camada por acúmulo de carga na interface eletrodo/solução. Também é observado que há um ponto no qual $\omega = 1/R \cdot C_{dl}$. O parâmetro $R \cdot C_{dl}$ é denominado constante de tempo τ e está associada à frequência crítica de transição entre a impedância resistiva e capacitiva. Na frequência crítica, o ângulo de fase é -45° e $Z' = Z'' = R/2$ (Lvovich, 2012).

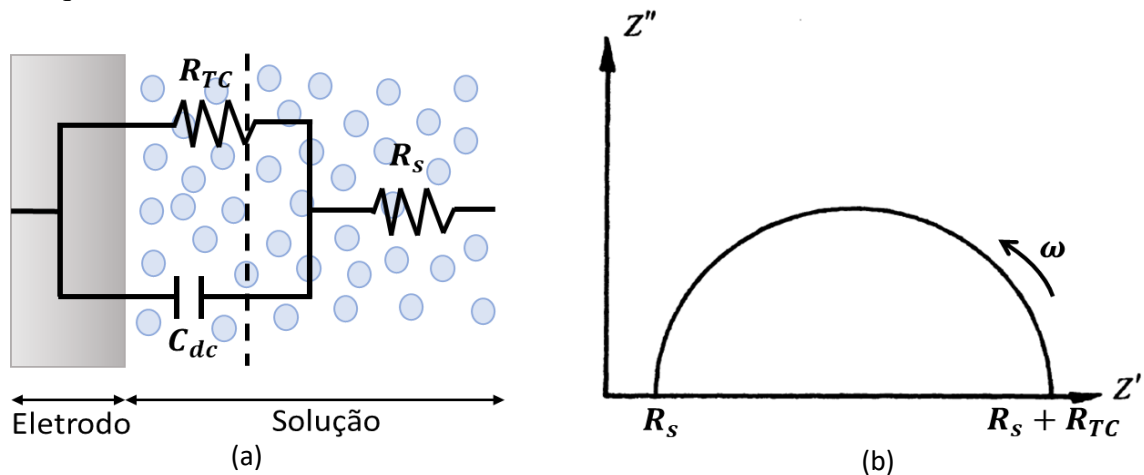
Para representar um modelo de uma célula eletroquímica ideal simples ainda deve ser adicionado um resistor em série que represente a resistência não compensada da solução, ou seja, a resistência ocasionada pela mobilidade dos íons do interior da solução para a superfície do metal. Isto faz com que o semicírculo se desloque ao longo do eixo Z' . Assim, pode ser

definido um modelo equivalente de uma célula eletroquímica simples. Este tipo de circuito com configuração em série e paralelo é denominado o circuito equivalente de Randles (Pletcher, Greff, Peat, Peter, & Robinson, 2011). A representação esquemática do circuito e o diagrama de Nyquist resultante é apresentada na Figura 3.7(a) e 3.7(b), respectivamente.

Em sistemas reais podem ser observados comportamentos divergentes do ideal. Como os eletrodos não são homogêneos e apresentam superfícies rugosas e porosas, a contribuição da dupla camada deste será diferente à de um capacitor ideal devido à distribuição de corrente e espécies eletroativas. Para representação deste caso é amplamente utilizado o capacitor atuando como um elemento de fase constante Q (CPE pelas siglas em inglês) em unidade de $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{s}^\alpha$. Esta denominação decorre do fato de que o ângulo de fase para um circuito representado por tal elemento é independente da frequência alternada. Circuitos compostos por um resistor em paralelo com um CPE produzem um arco semicircular depressivo. A impedância deste elemento é calculada por:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q \cdot (j \cdot \omega)^\alpha} \quad (3.15)$$

no qual, para a condição de coeficiente $Q = C$ e $\alpha = 1$ podem descrever a impedância para um capacitor puro C e para o caso de $\alpha = 0$ descreve um resistor ideal com $Q = 1/R$. O comportamento do CPE e o valor correspondente de α podem ser determinados da inclinação de uma curva de $\log(Z'') = f(\log(\text{frequência}))$ com comportamento de um capacitor ideal produzindo uma inclinação de -1 e o comportamento de um CPE produzindo uma inclinação menor que 1.

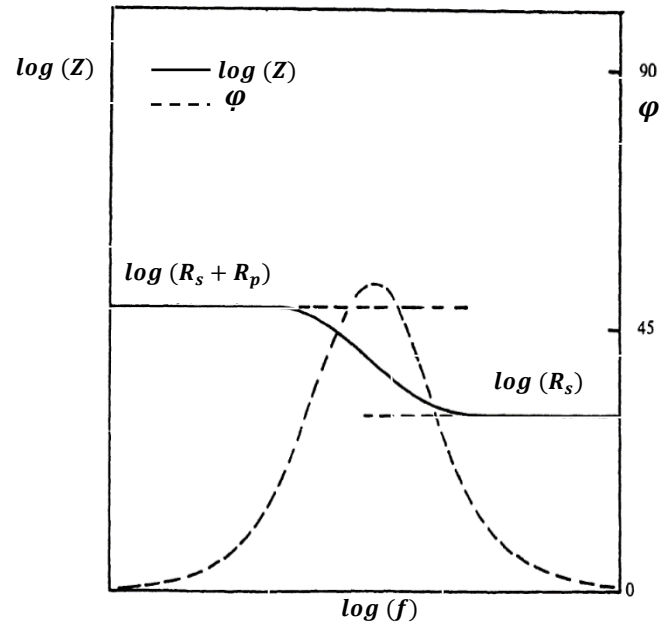


Fonte: Adaptado de (Pletcher et al., 2011).

Figura 3.7: (a) Representação esquemática do circuito de Randles onde: R_{TC} é resistência à transferência de carga, R_s é resistência da solução eletrolítica e C_{dc} é a capacitância da dupla camada; (b) Diagrama de Nyquist do circuito.

Outra forma de apresentação de resultados da impedância é o diagrama de Bode. Neste, comumente é apresentado nas ordenadas o ângulo de fase e o logaritmo da magnitude da impedância em função do logaritmo da frequência (f). A diferença do diagrama de Nyquist, apresenta informações da frequência podendo ser observado o comportamento da impedância

na baixa e alta frequência. A Figura 3.8 apresenta o diagrama de Bode para o circuito da Figura 3.7. Na figura, resistências puras são representadas por linhas horizontais e capacitâncias puras são representadas por retas com inclinação de -1.



Fonte: Adaptado de (Pletcher et al, 2011).

Figura 3.8: Diagrama de Bode do circuito da Figura 3.7.

Capítulo 4

Materiais e métodos

Neste capítulo são descritos os materiais, métodos e equipamentos utilizados no desenvolvimento do trabalho. A placa bipolar foi retirada do eletrolisador alcalino instalado na Planta de Produção de Hidrogênio (PPH) instalado no Parque Tecnológico Itaipu. A caracterização da placa bipolar consistiu em duas etapas: (1) caracterização química e morfológica da superfície (2) caracterização eletroquímica. A primeira consistiu na utilização de técnicas de caracterização de materiais tais como: difração de raio X(DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia dispersiva de energia (EDS) e método de Brunauer-Emmet-Teller (BET). A segunda parte consistiu no estudo eletroquímico utilizando técnicas eletroanalíticas tais como: voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

4.1 Materiais

A placa bipolar pertence (Figura 4.1) ao eletrolisador alcalino da Planta de Produção de Hidrogênio instalado no Parque Tecnológico Itaipu (PTI) (Figura 4.2). Esta foi retirada durante processos de manutenção do electrolisador. A placa bipolar consiste em um material metálico de 250 gramas e 0,05 m² de área exposta à solução eletrolítica, apresentando esta região da placa uma cor escurecida, diferente da borda, que não foi exposta à solução.



Figura 4.1: Placa bipolar do eletrolisador alcalino da PPH do PTI.



Figura 4.2: Planta de Produção de Hidrogênio do PTI.

4.2 Caracterização química e morfológica

A caracterização das fases cristalinas e da estrutura presente na placa bipolar foram determinadas por técnicas de DRX. A caracterização morfológica da superfície foi realizada por imagens obtidas no MEV, principalmente da região frontal. A composição química em percentagem em massa e o mapeamento no material foram avaliados por EDS. A área superficial específica considerando a morfologia do material foi calculada por BET.

4.2.1 Instrumentação

As análises de caracterização química e morfológica foram realizadas nos laboratórios da Universidade Federal da Integração Latino Americana (UNILA). O equipamento utilizado para difração de raio X foi o difratômetro PANalytical modelo EMPYREAN com tubo de Cobalto ($\text{Co K}\alpha$, $\lambda=1,78901\text{\AA}$) no intervalo de 45° a 120° com passo de $15^\circ/\text{min}$. As fases foram identificadas utilizando o software X-Pert HighScore Plus versão 2.0.1 da PANalytical e a ficha de referência foi obtida na base de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). As imagens obtidas por MEV assim como a composição química e mapeamento por EDS foi realizado no microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO-MA10. A caracterização da área superficial específica foi realizada no equipamento BET NOVA 3200e.

Para a caracterização em DRX, MEV e EDS, uma amostra de $2,0\text{ cm} \times 2,0\text{ cm}$ foram retiradas da placa bipolar. Para o método de BET, amostras com dimensões de $1,0\text{ cm} \times 0,5\text{ cm}$

e outra de 1,5 cm x 0,5 cm foram retiradas para avaliar a influência do corte na medida. Para obtenção das imagens por MEV, um pré-tratamento térmico a 700°C em forno mufla foi realizado na amostra por 1 hora para a retirada de componentes orgânicos que estivessem presentes na amostra.

4.3 Caracterização eletroquímica

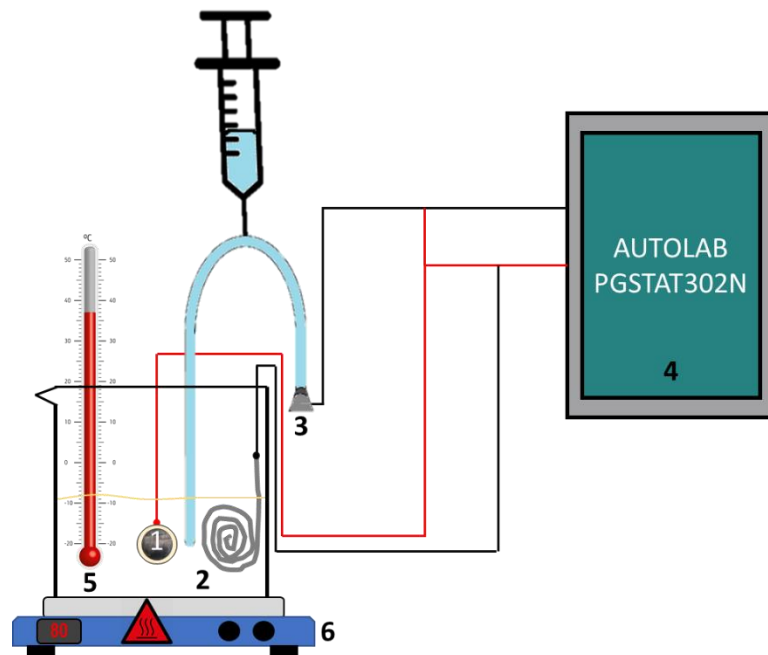
A caracterização eletroquímica foi realizada por voltametria cíclica para identificar o perfil voltamétrico e as fases presentes nos processos de redução e oxidação no material. A resistências da solução, a resistência à transferência de carga na interface eletrodo/solução e a capacitância de dupla camada foram caracterizadas por espectroscopia de impedância eletroquímica.

4.3.1 Instrumentação

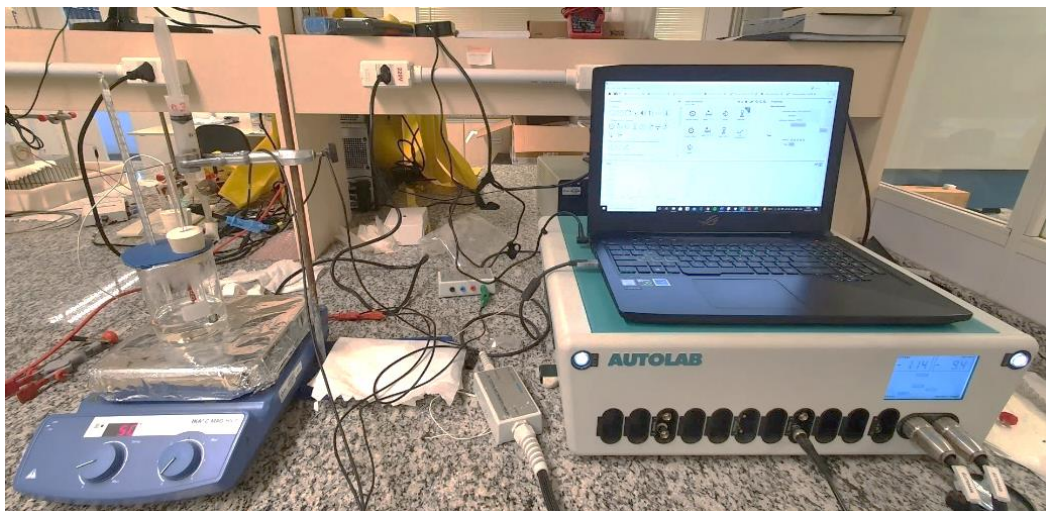
A caracterização eletroquímica foi realizada utilizando um Potenciostato Autolab modelo PGSTAT 302N. Para o desenvolvimento da técnica foi montado um sistema eletroquímico em uma célula de 3 eletrodos imersos em 200 ml de solução aquosa de 35% de KOH dentro de um Becker utilizando uma tampa de polietileno de alta densidade com 4 furos para introduzir os três eletrodos e um termômetro de vidro. As medições foram realizadas utilizando um eletrodo de referência de Hg/HgO desenvolvido no próprio laboratório. Como contra eletrodo foi utilizado um eletrodo de platina com área de 314 mm². O eletrodo de trabalho consistiu em um eletrodo com forma circular de área de 78,5 mm². O eletrodo de trabalho foi embutido em cola epóxi com o fim de estudar separadamente as faces opostas da placa bipolar. O esquema da configuração utilizada e uma imagem da bancada são mostradas nas Figuras 4.3 a e b, respectivamente.

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em cada lado da placa bipolar (lado anódico e catódico) na faixa potencial entre -1,2V e 0,55V a uma taxa de varredura de 2 mV/s com o fim de identificar as fases formadas por redução e oxidação. Previamente ao início da medida, o eletrodo foi mantido a -1,15 V durante 10 minutos a fim de retirar os óxidos que possam ter se formado na superfície em contato com o ar. Com o objetivo de avaliar a influência da temperatura na evolução de H₂ e O₂, as medidas foram tomadas aquecendo a solução a 30, 50 e 80°C utilizando um agitador magnético com aquecimento IKA. As temperaturas foram escolhidas de acordo com as temperaturas atingidas pelo eletrolisador em operação (até 50°C) e a temperatura de operação segundo a literatura (80°C).

Os espectros de impedância eletroquímica foram obtidos aplicando potenciais de -1,15 V, -1,20 V, -1,25 V, -1,30 V na região de evolução de H_2 e 0,45 V, 0,50V, 0,55 V e 0,60 V na região de evolução de O_2 . As medidas foram tomadas na faixa de frequência entre 100 kHz e 100 mHz com perturbação de 10 mV. Da mesma forma que para a voltametria cíclica, foram tomadas medidas nas temperaturas de 30, 50 e 80°C. A fim de comparar de forma direta a resistência à transferência de carga para produção de H_2 e O_2 na interface eletrodo/solução da placa bipolar, foi realizada uma medida aplicando de forma galvanostática 10 mA/cm² no sentido catódica e outra vez no sentido ânodica. Os ajustes e simulação das curvas para o circuito equivalente foram realizados utilizando o software Nova 2.1.



(a)



(b)

Figura 4.3: (a) Esquema de montagem de experimento: 1) eletrodo de trabalho (placa bipolar); 2) contra eletrodo (Pt); 3) eletrodo de referência (Hg/HgO); 4) potenciostato; 5) termômetro; 6) chapa aquecedor. (b) Foto da bancada montada.

Capítulo 5

Resultados e discussões

O presente capítulo apresenta os resultados e discussões obtidos das medidas realizadas na caracterização eletroquímica e química da placa bipolar do eletrolisador alcalino da Planta de Produção de Hidrogênio do PTI.

5.1 Caracterização por DRX

O resultado obtido pela análise de difração é apresentado na Figura 5.1. No difratograma obtido foram identificados picos em 2θ em 52,3, 77,2 e 99,6 graus os quais foram coincidentes com a referência de uma liga com fases de níquel ferro de estrutura cúbica (ICSD n°. 98-010-3562) e percentagens na liga de 0,05 e 0,95, respectivamente.

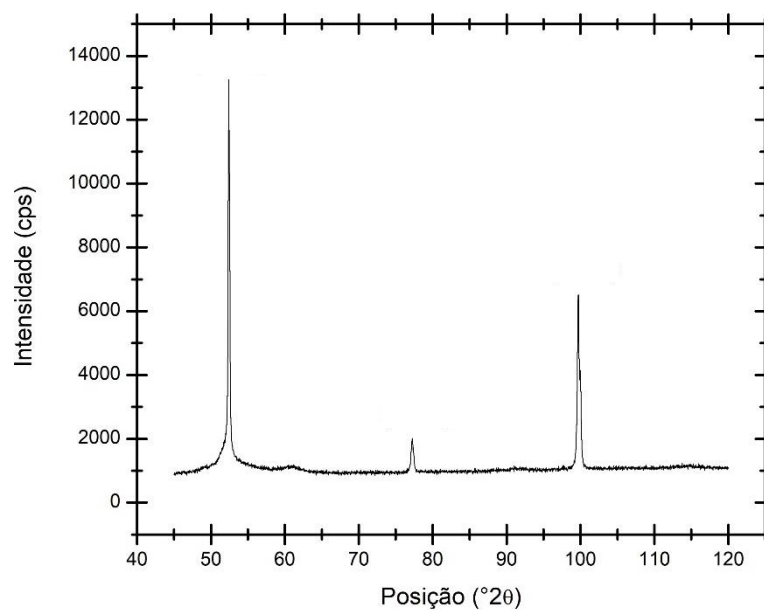


Figura 5.1: Difratograma de raios X obtido da placa bipolar do eletrolisador alcalino da PPH.

5.2 Caracterização por MEV e EDS

Micrografias das superfícies foram obtidas dos dois lados da placa bipolar para observar sua morfologia. Imagens da superfície do lado catódico (lado de produção de H_2) da placa bipolar são mostradas na Figura 5.2.

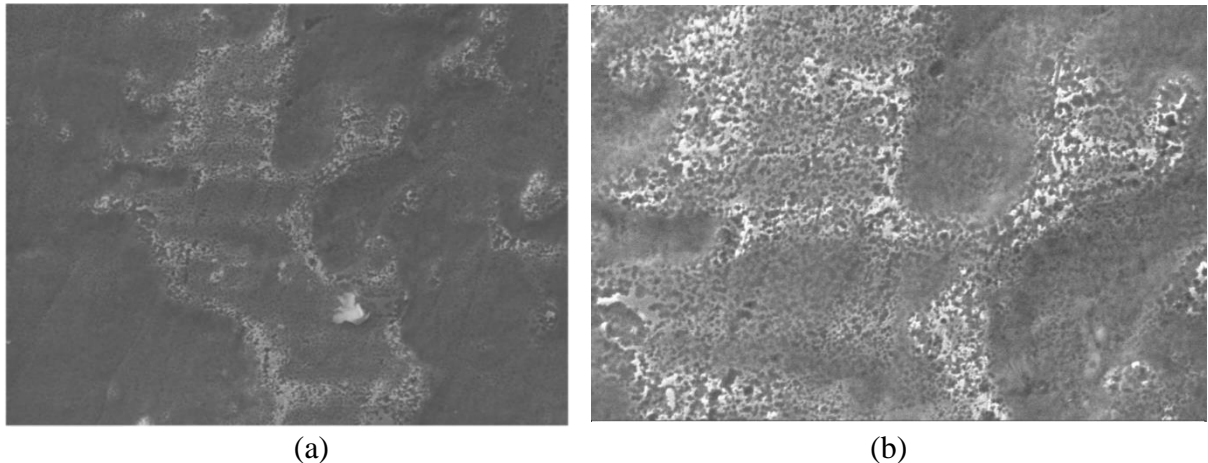


Figura 5.2: Micrografias da superfície do lado catódico da placa bipolar (lado de produção de H_2) com (a) magnificação de 500X e (b) magnificação de 2.000X.

Nas figuras pode ser observado regiões onde a superfície apresenta uma certa rugosidade e outras onde esta é mais lisa. Também é observado um certo grau de porosidade que pode ter sido formada por degradação da superfície em processo de corrosão com a solução de KOH.

A Figura 5.3 foi tomada desde uma vista frontal lateral focada na borda da amostra. Nesta imagem pode ser diferenciada duas regiões: o lado lateral que apresenta uma contextura mais densa podendo conformar a parte estrutural da placa (o substrato) e o lado superficial com certa presença de trincas que dão um efeito de craqueamento na morfologia da superfície. As trincas foram produzidas por dilatação da placa que é submetida a estresses por variações de pressão e temperatura durante a operação do eletrolisador.

A Figura 5.4 foi tomada de forma frontal ao craqueamento da superfície. Nesta foi realizado o mapeamento elementar por EDS. No mapeamento é observado a presença predominante de níquel sobre a superfície e a presença de ferro dentro do craqueamento. Isto é um indicativo de que a placa bipolar é uma liga de ferro recoberta com níquel. Outros componentes presentes no mapeamento (O, Yb e P) podem ser impurezas na superfície da amostra ou espectros com sinais muito próximo ao sinal de níquel.

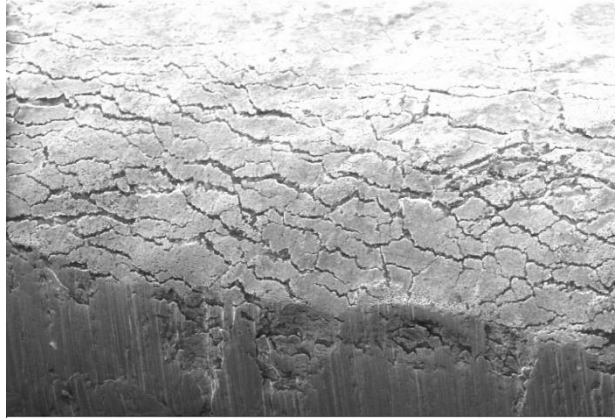


Figura 5.3: Micrografia focada na borda da amostra com magnificação de 500X.

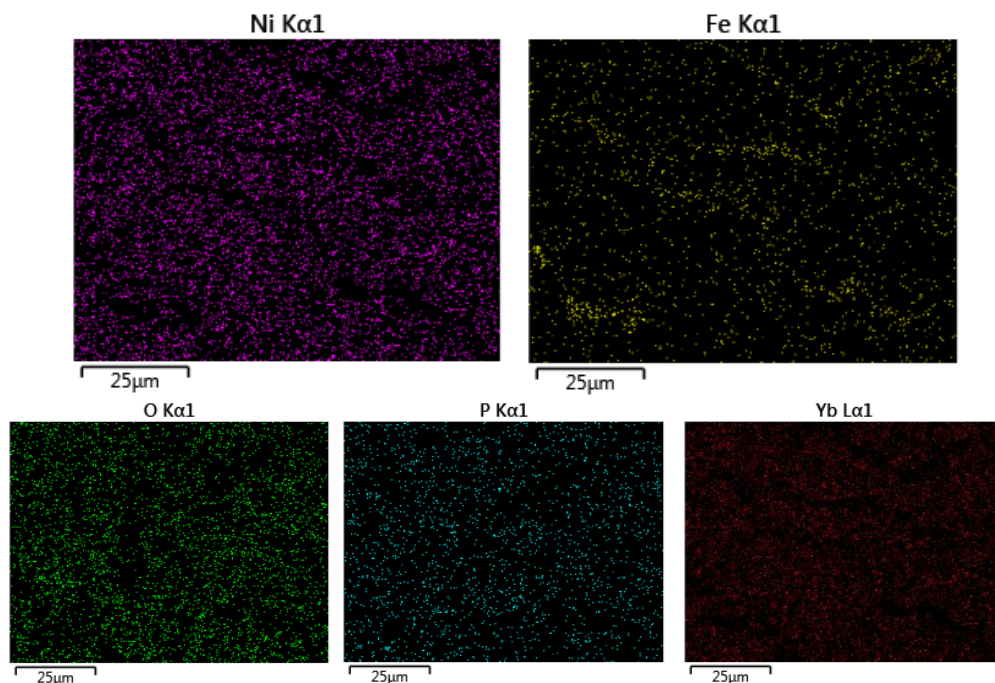
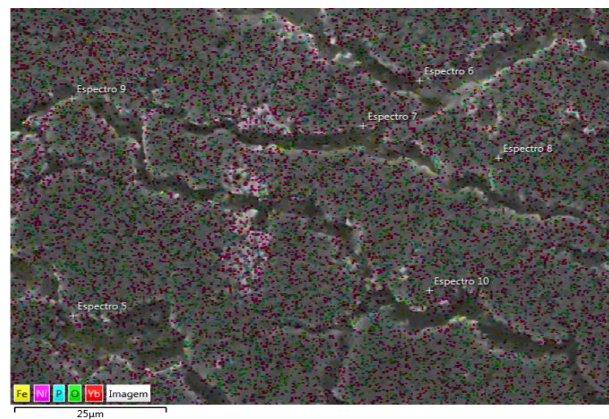


Figura 5.4: Micrografia frontal da superfície craquelada com magnificação de 2.000X e mapeamento elemental por EDS.

A Figura 5.5 a e b são micrografias da superfície dos eletrodos nas quais foram tomadas medidas de EDS em três pontos distintos a fim de determinar a composição química e a

concentração em percentual de massa. Os resultados dos percentuais da micrografia (a) são apresentados na Tabela 5.1. No resultado da composição é observada a presença de ferro e carbono (espectros 1 e 2) em regiões mais escuras da imagem (regiões de corrosão) enquanto na região mais clara (região mais superficial), a presença de níquel prevalece junto com carbono (espectro 3). Da mesma forma, a micrografia (b) apresenta uma superfície mais lisa onde os resultados dos espectros na Tabela 5.2 apresentam predominância de níquel.

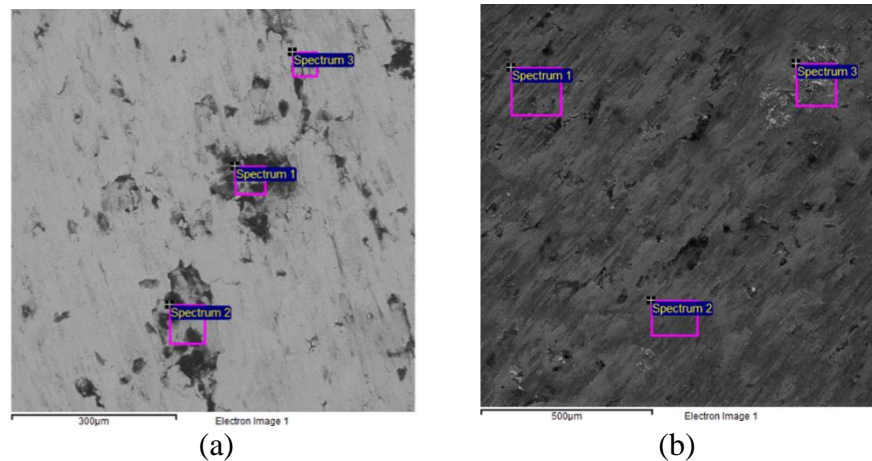


Figura 5.5: Micrografia para análise por EDS.

Tabela 5.1: Composição (porcentagem em massa) da amostra 5.5(a) determinada por EDS.

Espectro	C (%)	O (%)	P (%)	Fe (%)	Ni (%)	Total (%)
1	42,21	18,61	0,68	31,91	6,58	100,00
2	37,06	10,32	0,12	50,63	1,87	100,00
3	39,77	14,70	1,75	19,85	23,92	100,00
Média	39,68	14,54	0,85	31,13	10,79	100,00
Máximo	42,21	18,61	1,75	50,63	23,92	-
Mínimo	37,06	10,32	0,12	19,85	1,87	-

Tabela 5.2: Composição (porcentagem em massa) da amostra 5.5(b) determinada por EDS.

Espectro	C (%)	O (%)	P (%)	Fe (%)	Ni (%)	Total (%)
1	26,15	4,36	4,22	17,59	47,69	100,00
2	16,72	3,26	5,08	23,15	51,80	100,00
3	24,05	24,07	3,01	11,64	37,23	100,00
Média	22,31	10,56	4,10	17,46	45,57	100,00
Máximo	26,15	24,07	5,08	23,15	51,80	-
Mínimo	16,72	3,26	3,01	11,64	37,23	-

As micrografias obtidas do lado anódico (lado de produção de O₂) da placa bipolar são apresentadas na Figura 5.6.

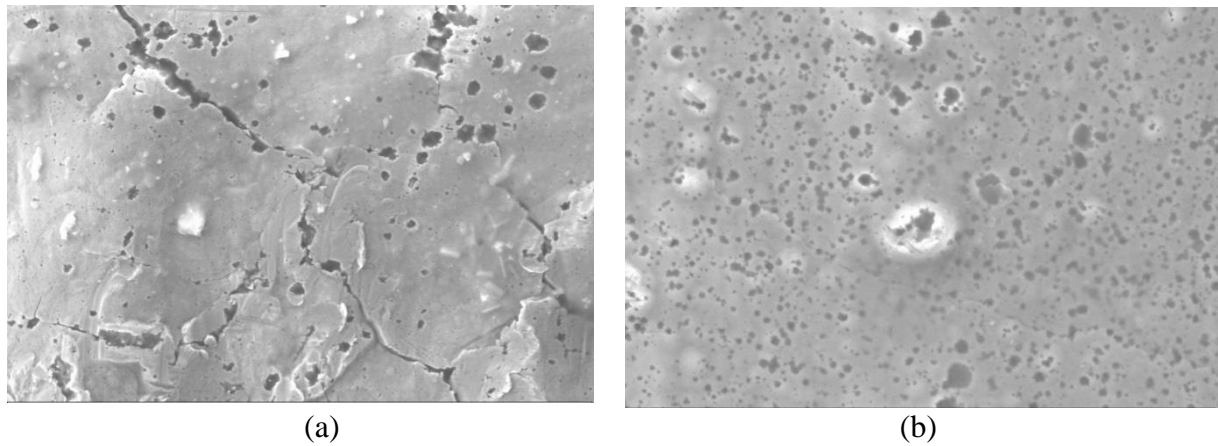


Figura 5.6: Micrografias da superfície do lado anódico da placa bipolar (lado de produção de O_2) com (a) magnificação de 2.500X e (b) magnificação de 5.000X.

Nas micrografias da Figura 5.6 pode ser observado, de igualmente ao lado oposto, a presença de poros e trincas que interligam estes poros. A distribuição dos poros não é distribuída uniformemente sobre a superfície, tendo regiões onde estes não são observados. A rugosidade aparenta ser menor que no lado de produção de H_2 , tendo, portanto, uma morfologia mais lisa. A micrografia da Figura 5.7 mostra a borda lateral onde foi realizado o mapeamento elementar por EDS. Nesta Figura, pode ser observado que a composição interna da placa é predominantemente ferro enquanto a composição superficial é níquel. Isto permite inferir que a placa bipolar consiste em um substrato de ferro revestido com níquel.

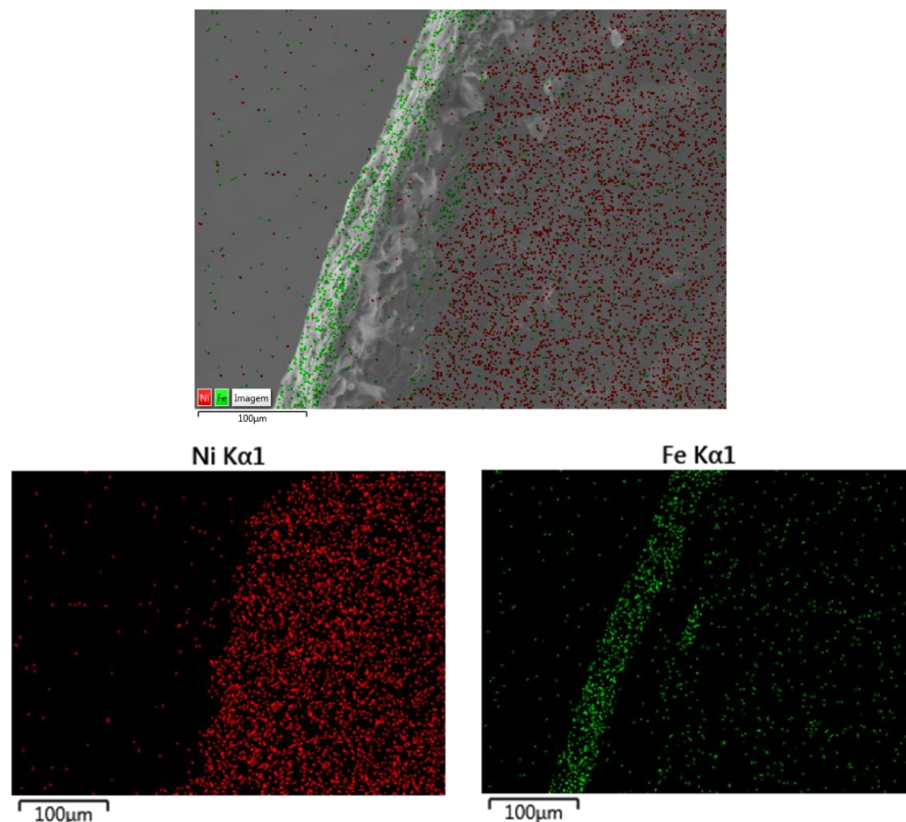


Figura 5.7: Micrografia frontal da superfície craquelada com magnificação de 620X e mapeamento elementar por EDS.

Na superfície do lado anódico foram identificadas também sinais de degradação por corrosão localizada. Os sinais são mostrados nas Figuras 5.8. Na micrografia (a) pode ser observado uma significativa região onde a placa tem perdido material apresentando uma cavidade. Na micrografia (b) é observado o início do que seria o começo do processo de corrosão localizada.

A Figura 5.9 apresenta o mapeamento elemental de uma região com corrosão localizada. Nesta é observado claramente a perda do recobrimento de níquel, expondo o substrato de ferro ao ambiente.

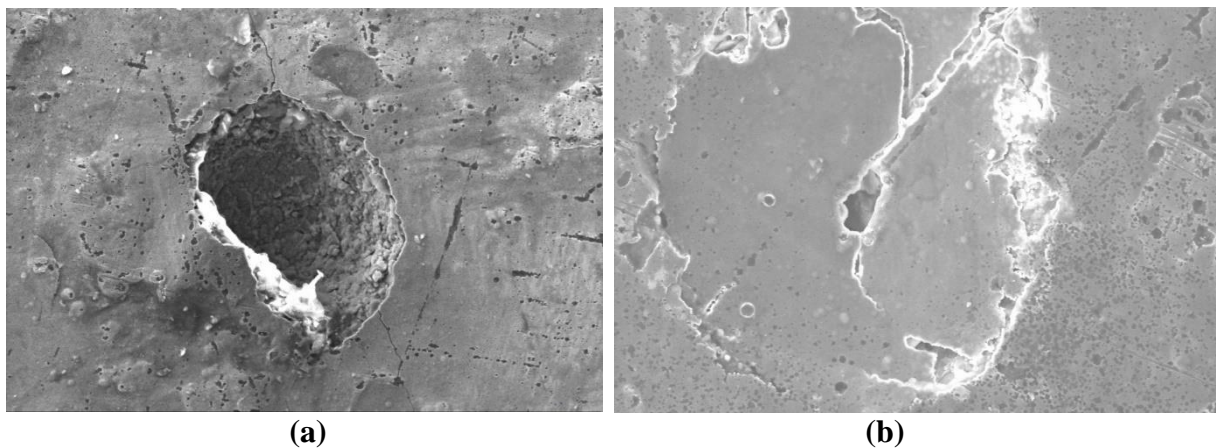


Figura 5.8: Micrografias de corrosão localizada no lado anódico da placa bipolar. (a) corrosão identificada e (b) início de formação de corrosão localizada.

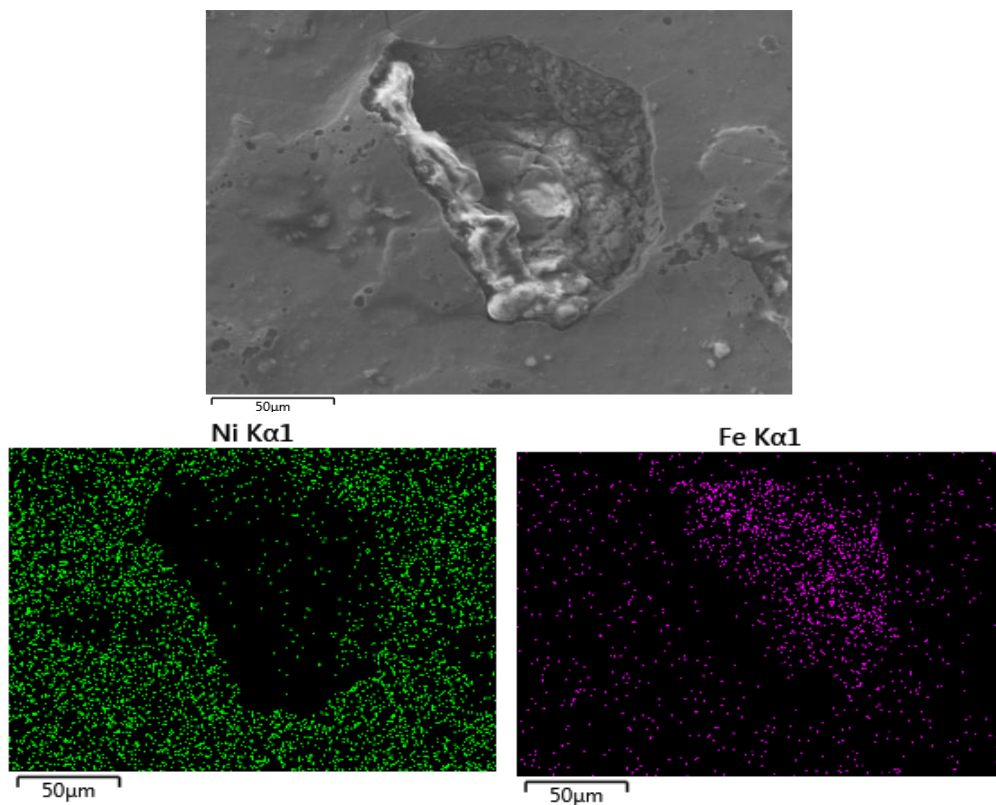


Figura 5.9: Mapeamento elemental na região de corrosão localizada na placa bipolar.

De acordo com Penttinen et al. (1992), poros e craqueamento em revestimentos podem atuar como canais para corroer o substrato. Quando o substrato é exposto ao mesmo ambiente que o revestimento, estes formam um par galvânico, onde o metal menos nobre conforma um ânodo e o mais nobre um cátodo, resultando em ataques corrosivos localizados. A corrosão localizada faz com que o revestimento perda por debaixo o suporte adequado e leve à delaminação e descolamento do substrato. No caso apresentado, o ferro é um metal menos nobre que o níquel (Callister et al., 2008) e, portanto, atua como ânodo e sofre corrosão localizada, levando ao descolamento do revestimento de níquel. A perda de material da placa bipolar por corrosão pode conduzir a perdas em eficiência e a eventuais falhas na célula do eletrolisador. Os produtos da corrosão podem se incrustar no separador de gases da célula, implicando em um incremento de resistência do eletrolisador, e, por consequente, em um aumento de consumo de energia para produção dos gases. Também a corrosão pode levar a perda de contato ou aumento da resistência de contato com o pré-eletrodo da célula.

A partir das observações das análises por DRX, MEV e EDS, pode-se dizer que a placa bipolar se trata de um aço carbono revestido com níquel para dar resistência à corrosão.

5.3 Caracterização por BET

O objetivo da análise por BET foi a determinação da área superficial específica da placa bipolar a partir da formação de uma monocamada de N_2 adsorvida sobre a superfície da amostra. A Tabela 5.3 apresenta os dados registrados no equipamento das isotermas durante o procedimento de adsorção em função da pressão relativa do gás utilizado para as amostras pequena e mediana, com dimensões de 1,0 cm x 0,5 cm e 1,5 cm x 0,5 cm, respectivamente.

Tabela 5.3: Dados de pressão e volume obtidos da análise de BET para as amostras pequena e mediana da placa bipolar.

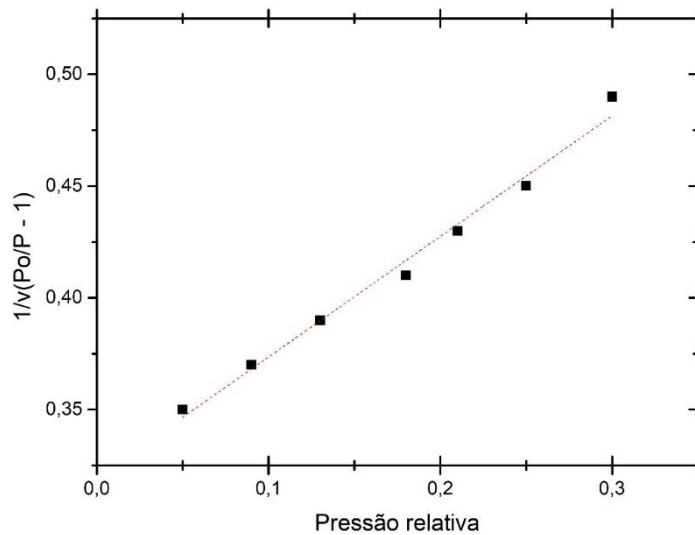
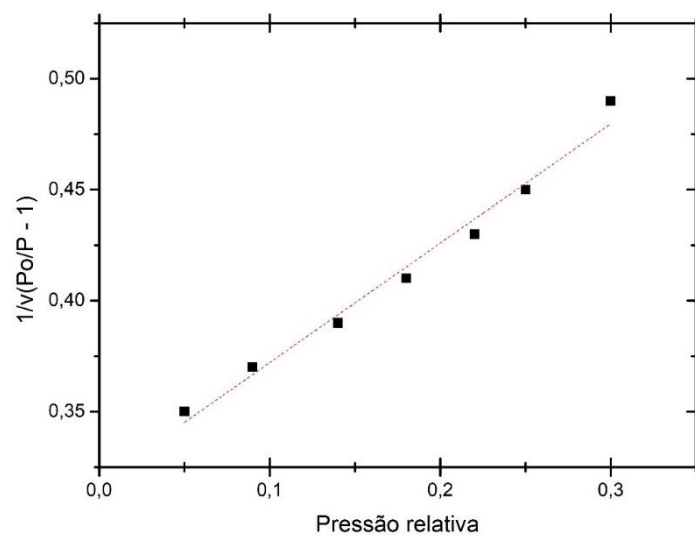
Amostra pequena		Amostra mediana	
Pressão relativa	Volume (cm ³ /gr)	Pressão relativa	Volume (cm ³ /gr)
0,05	0,14	0,05	0,15
0,09	0,27	0,09	0,27
0,13	0,40	0,14	0,41
0,18	0,52	0,18	0,53
0,21	0,64	0,22	0,64
0,25	0,75	0,25	0,76
0,30	0,89	0,30	0,90

Os dados apresentados na Tabela 5.3 são utilizados para determinação da área superficial específica do material medido de acordo com as equações 3.3 e 3.6. Assim, os dados da tabela são rearranjados a partir da equação 3.3 de BET para obter uma função linear da pressão relativa. Os resultados obtidos a partir da equação 3.3 são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Dados obtidos da equação de BET.

Amostra pequena		Amostra mediana	
Pressão relativa	$\frac{1}{v \cdot \left[\left(\frac{p_0}{p} \right) - 1 \right]}$	Pressão relativa	$\frac{1}{v \cdot \left[\left(\frac{p_0}{p} \right) - 1 \right]}$
0,05	0,35	0,05	0,35
0,09	0,37	0,09	0,37
0,13	0,39	0,14	0,39
0,18	0,41	0,18	0,41
0,21	0,43	0,22	0,43
0,25	0,45	0,25	0,45
0,30	0,49	0,30	0,49

Os dados da Tabela 5.4 são plotados nas Figuras 5.10 e 5.11 para obtenção das curvas e, com estas, calcular a monocamada adsorvida sobre a superfície da amostra a partir da inclinação e da interceptação da curva.

**Figura 5.10:** Curva BET obtida para a amostra pequena da placa bipolar.**Figura 5.11:** Curva BET obtida para a amostra mediana da placa bipolar.

Os valores da inclinação e a intercepção da reta são obtidas utilizando a regressão linear do software OriginPro e estão apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Valores de inclinação e intercepção obtido para as curvas BET das amostras pequena e mediana.

Amostra	pequena	mediana
Intercepção	0,3183	0,3196
Inclinação	0,5380	0,5395

Utilizando a equação 3.5 é calculado o volume da monocamada absorvida (v_m) na superfície da amostra:

$$v_{m_{pequena}} = \frac{1}{\text{intercepção} + \text{inclinação}} = \frac{1}{0,3183 + 0,5380} = 1,1678 \text{ cm}^3/\text{gr}; \quad (5.1)$$

$$v_{m_{mediana}} = \frac{1}{\text{intercepção} + \text{inclinação}} = \frac{1}{0,3195 + 0,5395} = 1,1641 \text{ cm}^3/\text{gr}; \quad (5.2)$$

A área específica BET é calculada a partir da equação 3.6 (considerando a área transversal da molécula de N_2 igual a $1,62 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$):

$$S_{pequena} = \frac{v_m \cdot N \cdot A}{22.400 \cdot m} = \frac{1,1678 \frac{\text{cm}^3}{\text{gr}} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \frac{\text{mol}}{\text{gmol}} \cdot 1,62 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2}{22.400 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}} = 5,08 \frac{\text{m}^2}{\text{gr}}; \quad (5.3)$$

$$S_{mediana} = \frac{v_m \cdot N \cdot A}{22.400 \cdot m} = \frac{1,1641 \frac{\text{cm}^3}{\text{gr}} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \frac{\text{mol}}{\text{gmol}} \cdot 1,62 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2}{22.400 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}} = 5,08 \frac{\text{m}^2}{\text{gr}}; \quad (5.4)$$

Os resultados obtidos para as duas amostras com diferentes dimensões foram $5,08 \text{ m}^2/\text{gr}$, pelo que é observado que a influência nas dimensões não influi no valor da monocamada adsorvida sobre a superfície da amostra.

A partir do resultado obtido, é determinada área superficial BET (A_{BET}) da placa bipolar de 250 gramas a seguir:

$$A_{BET} = 5,08 \frac{\text{m}^2}{\text{gr}} \cdot 250 \text{ gr} = 1.270 \text{ m}^2; \quad (5.5)$$

Este resultado tem em consideração que a adsorção das moléculas de N_2 acontece em toda a extensão da superfície da placa bipolar, considerando a porosidade e o craqueamento observado nas micrografias por MEV apresentados na seção 5.2.

5.4 Caracterização por voltametria cíclica

O estudo de voltametria cíclica foi realizado nos dois lados da placa bipolar com o fim de avaliar qualitativamente o perfil voltamétrico em cada lado e identificar as reações presentes nos processos de evolução dos gases de H_2 e O_2 , assim como também as reações de redução e oxidação que antecedem a estes. A Figura 5.12 apresenta os perfis voltamétricos obtidos para a placa bipolar na solução de KOH a 35%.

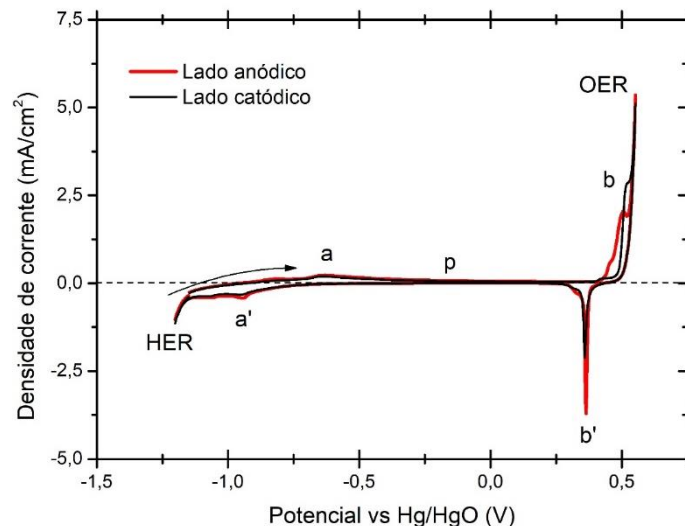


Figura 5.12: Perfil E/I no lado anódico e catódico da placa bipolar em varredura de potencial a taxa de 2 mV/s entre $E_{\lambda,c} = -1,20$ V e $E_{\lambda,a} = 0,55$ V em solução de 35% KOH com previa polarização cátodica em 1,15V por 10 minutos.

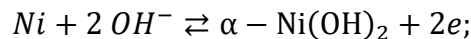
Vários autores reportaram resultados similares aos exibidos na Figura 5.12. para eletrodos de níquel (Beden et al., 1985; Schreiber et al., 1978; Seghioer et al., 1998; Lyons et al., 2012; Alsabet et al., 2014) e as diferenças podem ser devidas à superfície do eletrodo utilizado e à concentração da solução utilizada, deslocando levemente a posição e tamanho dos picos.

O perfil voltamétrico contempla uma janela potencial entre -1,2 V vs Hg/HgO e 0,55 V vs Hg/HgO. Os perfis se apresentam muito semelhante para os dois lados da placa bipolar e as diferenças observadas devem ser devido às diferenças nas superfícies já que estes não apresentam homogeneidade e, portanto, apesar de ter tido o mesmo pré-tratamento de redução de possíveis camadas de óxido formadas antes de iniciar a varredura em potencial, estes não atingem o mesmo estado.

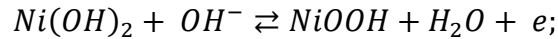
A reação de evolução de hidrogênio tem início a um potencial aproximado de -1,16 V vs Hg/HgO, enquanto o início da evolução de oxigênio acontece a aproximadamente 0,54 V vs Hg/HgO.

No perfil voltamétrico foram identificados dois picos de oxidação a e b e seus respectivos picos de redução a' e b'. Entre as reações a e b na camada de óxido formada sobre a superfície passa por uma transformação indicada pela letra p. As reações são descritas a seguir em base aos resultados apresentados por outros autores:

Reação a – a': Formação de α -Ni(OH)₂ e redução a Ni metálico:



Reação b – b': Formação de NiOOH e redução para Ni(OH)₂:



De acordo com Beden et al. (1985), nesta região potencial, compreendida entre -1,05 V e -0,40 V, acontece a adsorção espécies OH⁻ durante a varredura positiva, formando um filme de α – Ni(OH)₂ no pico a. Durante a varredura negativa, a camada de hidróxido formado é reduzido no pico a' se o limite de potencial superior E_a for baixo tal que a transformação irreversível para β -Ni(OH)₂ e óxidos maiores for evitado. A transformação desta fase acontece no plateau p entre -0,4 v e 0,2 V. O hidróxido β -Ni(OH) não pode ser reduzido para o Ni metálico durante sucessivas varreduras, dificultando, portanto, a aparição do pico a em novos ciclos.

Seguidamente, a região potencial compreendida entre 0,2 V e 0,55V no voltograma, corresponde à formação de oxihidróxido, formando o NiOOH no pico b que é reduzido para Ni(OH)₂ no pico b'. A formação de oxihidróxido pode se apresentar em duas fases, β e γ , dependendo do tempo de envelhecimento do filme. A formação da fase γ é o motivo pelo qual pode ser observado um braço do lado esquerdo do pico b' durante a varredura negativa (Hahn et al. 1986). Para melhor apreciação, a Figura 5.13 apresenta a curva mais focada nesta região. De acordo com Garche et al. (2011), a transformação do oxihidróxido por sobrecarregamento para a fase γ deve ser evitada uma vez que esta é acompanhada por um aumento do volume do filme levando o eletrodo a perder condutividade pela perda da capacidade de carga durante os sucessivos ciclos.

As reações descritas de oxidação do níquel para hidróxido e oxihidróxido e as subsequentes reduções são esquematizados na Figura 5.14.

Não foram identificados picos de redução e oxidação de ferro. Estes podem ter permanecido não apreciáveis pela sobreposição dos picos das reações do níquel.

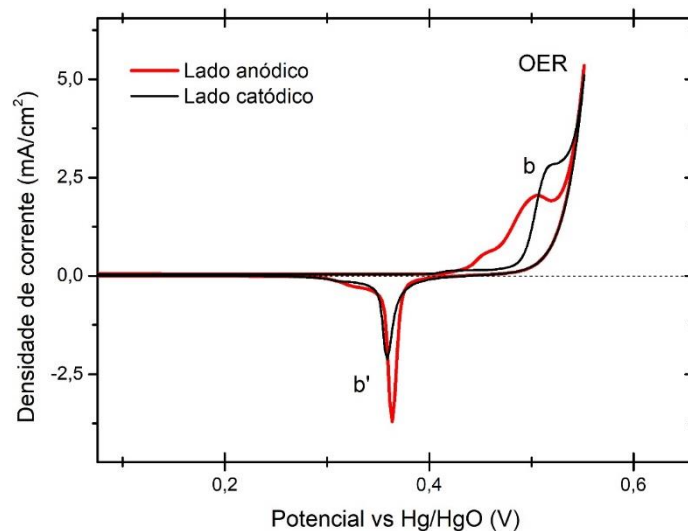
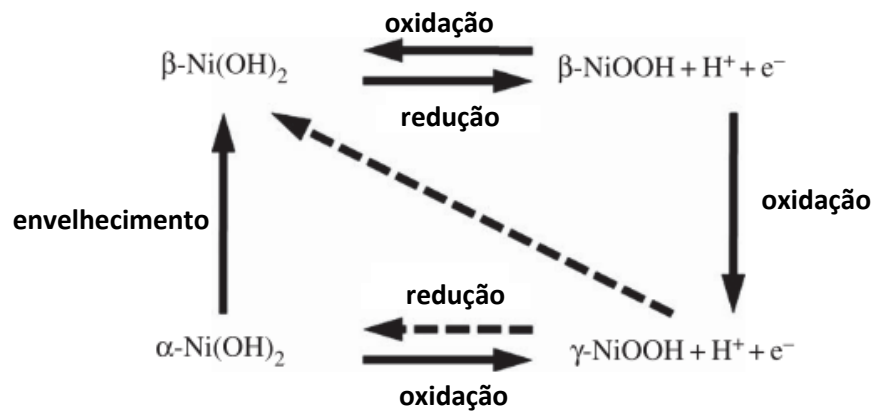


Figura 5.13: Região potencial de formação do oxihidróxido de níquel.



Fonte: Adaptado de (Hall et al. 2014).

Figura 5.14: Esquema geral dos processos de transformação de fases no eletrodo de níquel.

Nas Figuras 5.15 a e b são apresentadas, respectivamente, curvas da região potencial de evolução de H_2 e O_2 em função da temperatura. Na Tabela 5.6 é resumido os valores de densidade de corrente em função da variação de temperatura para a evolução dos gases. O incremento da densidade de corrente é de 7 vezes a 50°C em comparação à densidade de corrente a 30°C para ambos os gases enquanto a 80°C o incremento é de 25 vezes para a evolução de H_2 e de 27 vezes para evolução de O_2 .

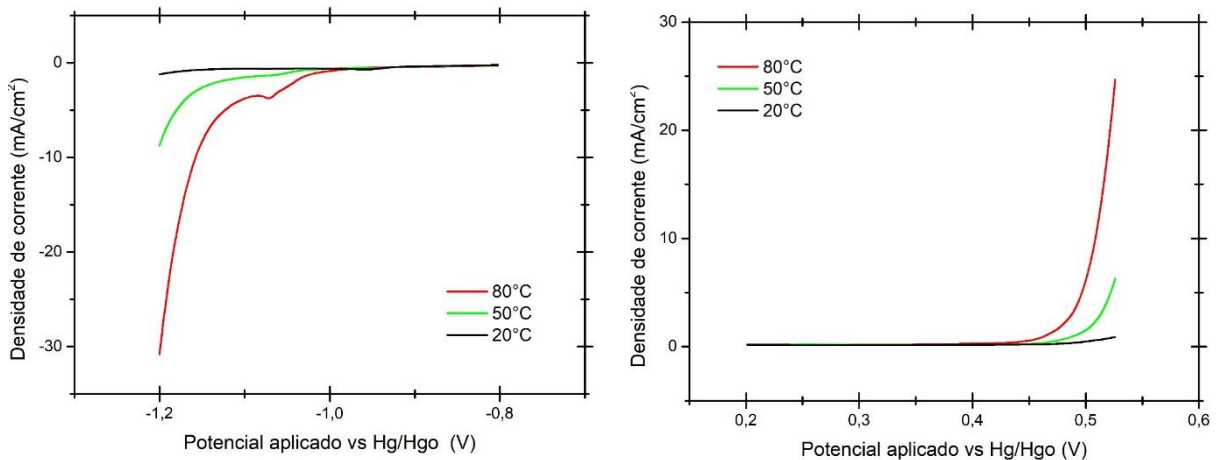


Figura 5.15: (a) Voltograma catódico e (b) voltograma anódico da placa bipolar em varredura de potencial a taxa de 2 mV/s em solução de 35% KOH a 30 , 50 e 80°C com previa polarização cátodica em $1,15\text{V}$ por 10 minutos.

Tabela 5.6: Resumo de valores de incremento da densidade de corrente para evolução de H_2 e O_2 em função da temperatura.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Densidade de corrente (mA/cm^2)	
	H_2	O_2
30	-1,23	0,89
50	-8,76	6,27
80	-30,82	24,66

5.5 Caracterização por EIS.

A análise de impedância a diferentes potenciais e temperatura foi realizado em ambos os lados da placa bipolar para caracterização das resistências nas interfaces eletrodo/solução. As Figuras 5.16 a e b apresentam os espectros de impedância obtidos para a evolução de hidrogênio e oxigênio, respectivamente.

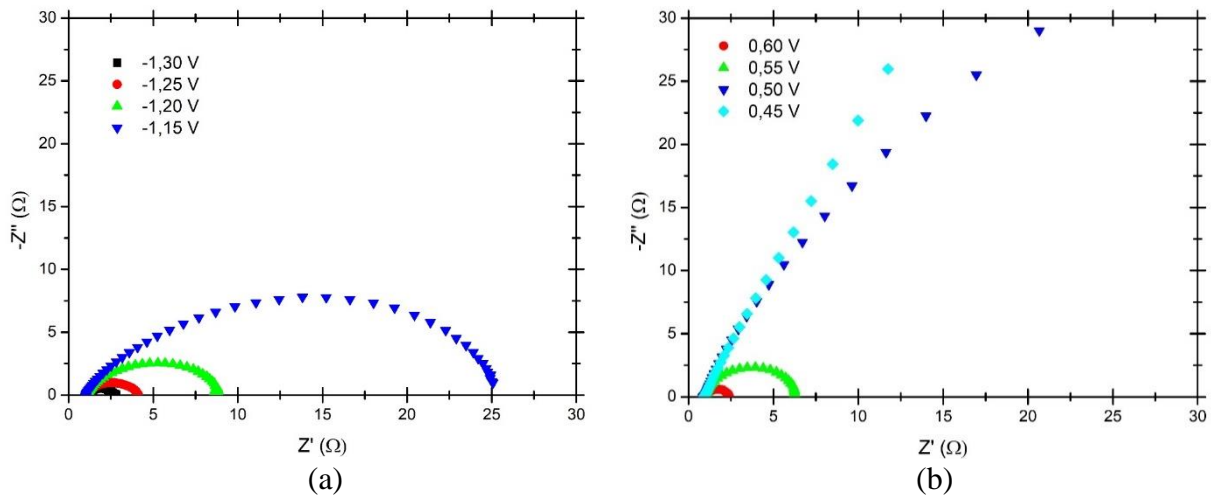


Figura 5.16: Diagramas de Nyquist dos espectros de impedância eletroquímica para a placa bipolar na (a) região potencial de evolução de H_2 e (b) região potencial de evolução de O_2 em solução de 35% KOH a $30^\circ C$ com perturbação de ± 10 mV.

A Figura 5.16.a revela a presença de um semicírculo depressivo. A depressão do semicírculo é devido à heterogeneidade da superfície da placa bipolar observada nas micrografias do de MEV. Claramente é evidenciado a redução do diâmetro do semicírculo com o incremento do potencial catódico.

Na Figura 5.16.b é observado a formação dos semicírculos a partir do potencial 0,55 V. Potenciais inferiores apresentam a formação de semicírculos não fechadas na região de baixa frequência, implicando em grandes resistências de transferência de carga, ou seja, nesta faixa potencial ainda não ocorre a ativação do processo de evolução de O_2 .

A fim de avaliar melhor os fenômenos físicos envolvidos na interface eletrodo/solução, a simulação de um modelo de circuito elétrico equivalente é utilizada. Como um único semicírculo é apreciado nos espectros, um circuito RC em serie com uma resistência da solução R_s é utilizado, onde o capacitor da dupla camada e trocado por um elemento de fase constante devido à heterogeneidade da superfície da placa bipolar. A este é adicionado em serie um elemento indutivo para compensar as contribuições a altas frequências dos cabos elétricos da célula e as conexões (Alobaid et al., 2018). Este modelo é amplamente utilizado para representação de fenômenos físicos tais como a heterogeneidade da superfície que resulta da presença de rugosidade, impurezas, porosidade, entre outros (Herraiz-Cardona et al., 2011). O circuito equivalente utilizado é apresentado na Figura 5.17.

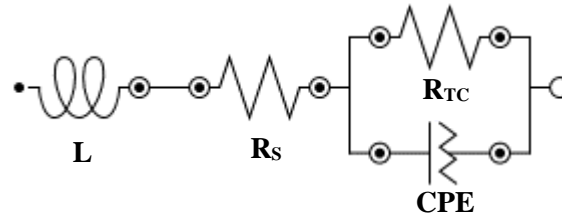


Figura 5.17: Circuito elétrico equivalente onde: L: elemento indutivo, R_s : resistência à solução, R_{TC} : resistência à transferência de carga e CPE: elemento de constante de fase.

Os ajustes do circuito equivalente foram realizados utilizando o software Nova 2.1. Os diagramas de Nyquist e seus respectivos diagramas de Bode para cada potencial medido com as curvas ajustadas estão no anexo A. Os valores obtidos pelo ajuste por itinerância das resistências e dos parâmetros Y_0 e n para cada CPE são apresentados na Tabela 5.7 e 5.8. O cálculo da capacitância do CPE equivalente é estabelecido a partir dos parâmetros relacionados Y_0 e n utilizando na equação 5.7 (Rapelli, 2012):

$$C_{dc} = \left(\frac{Y_0}{(R_s - R_{TC})^{-1+n}} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (5.7)$$

Tabela 5.7. Parâmetros obtidos do ajuste dos espectros de impedância eletroquímica da placa bipolar no lado catódico, utilizando um circuito equivalente RC conectado em série a um resistor e um indutor, no intervalo $100 \text{ mHz} < f < 10 \text{ kHz}$.

Potencial vs Hg/HgO (V)	L (nH)	R_s (Ω)	R_{TC} (Ω)	CPE		Cdc (F)
				Y_0 (F)	n	
-1,15	$9 \cdot 10^{-7}$	0,99	25,24	$3 \cdot 10^{-3}$	0,69	0,22
-1,20	$8 \cdot 10^{-7}$	1,03	7,97	$2 \cdot 10^{-3}$	0,73	0,19
-1,25	$8 \cdot 10^{-7}$	1,08	3,03	$2 \cdot 10^{-3}$	0,74	0,18
-1,30	$9 \cdot 10^{-7}$	1,16	1,56	$1 \cdot 10^{-3}$	0,76	0,18

Tabela 5.8. Parâmetros obtidos do ajuste dos espectros de impedância eletroquímica da placa bipolar no lado anódico, utilizando um circuito equivalente RC conectado em série a um resistor e um indutor, no intervalo $100 \text{ mHz} < f < 10 \text{ kHz}$.

Potencial vs Hg/HgO (V)	L (nH)	R_s (Ω)	R_{TC} (Ω)	CPE		Cdc (F)
				Y_0 (F)	n	
0,45	$8 \cdot 10^{-7}$	0,88	1163,30	$5 \cdot 10^{-3}$	0,76	0,94
0,50	$8 \cdot 10^{-7}$	0,82	135,61	$1 \cdot 10^{-2}$	0,77	3,89
0,55	$9 \cdot 10^{-7}$	0,91	5,53	$1 \cdot 10^{-2}$	0,88	7,69
0,60	$8 \cdot 10^{-7}$	0,92	1,50	$2 \cdot 10^{-2}$	0,80	5,66

Os valores dos parâmetros obtidos no ajuste dos espectros pelo circuito equivalente nas Tabelas 5.7 e 5.8 apresentam resultados muito próximos da resistência da solução em cada medida e as pequenas variações podem ser justificadas às mudanças na concentração.

Os valores de resistência à transferência de carga apresentam uma diminuição à medida que o potencial é incrementado. No caso da evolução de O_2 , é observado que as potências

menores a 0,55 V, a resistência é da ordem uma e duas vezes maiores que para valores maiores de potenciais.

Os valores da capacitância da dupla camada apresentam uma diminuição quando o potencial é incrementado na evolução do hidrogênio. Isto é atribuído à formação de bolhas na superfície a maiores potenciais que bloqueiam os sítios catalíticos do eletrodo e, por tanto, a solução eletrolítica tem acesso eletroquímico reduzido. No caso da evolução do O_2 , apresentam um incremento nos potenciais menores a 0,55 V e logo uma redução para potenciais maiores.

As Figuras 5.18 e 5.19 apresentam, respectivamente, os espectros das impedâncias em função da temperatura para a evolução de H_2 e O_2 , e seus respectivos diagramas de Bode com as curvas da magnitude absoluta da impedância. Pode ser observado a presença de um semicírculo depressivo para cada espectro e que o diâmetro deste é reduzido em função do incremento de temperatura. Isto implica na redução do valor absoluto da impedância em função da temperatura observados nas Figuras 5.18b e 5.19b. A partir do ajuste das curvas utilizando o mesmo circuito equivalente da Figura 5.17, é apresentado nas Tabelas 5.9 e 5.10 os valores obtidos dos parâmetros do espectro.

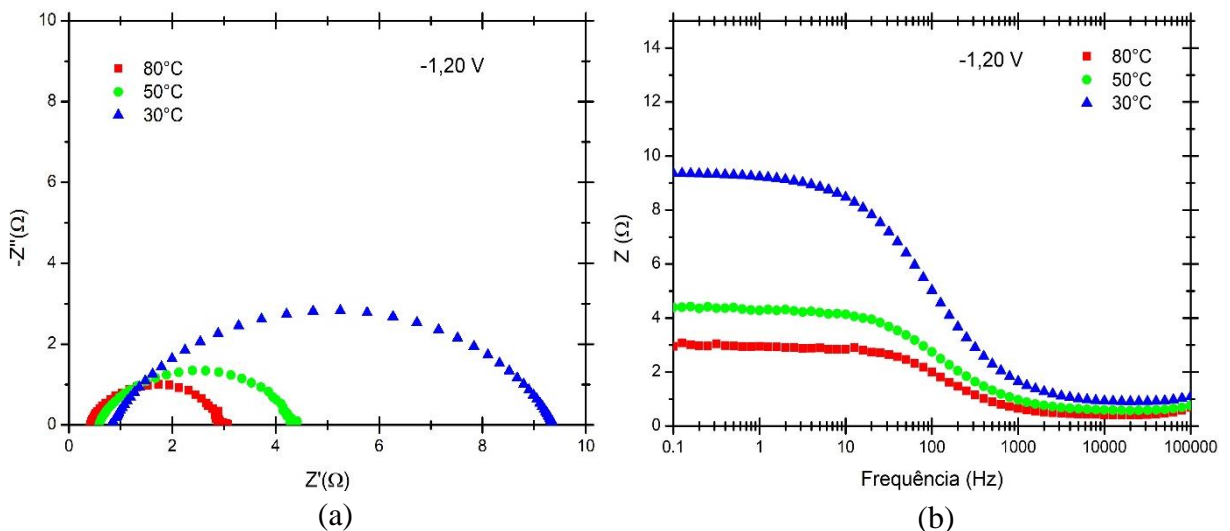


Figura 5.18: (a) Diagramas de Nyquist e (b) diagrama de Bode dos espectros de impedância eletroquímica para a placa bipolar em solução de 35% KOH a 30°C, 50°C e 80°C com perturbação de ± 10 mV em potencial de -1,20 V vs Hg/HgO.

Tabela 5.9: Parâmetros obtidos do ajuste dos espectros de impedância eletroquímica da placa bipolar aplicando um potencial de -1,20V vs Hg/HgO a temperaturas de 30°C, 50°C e 80°C, utilizando um circuito equivalente RC conectado em serie a um resistor e um indutor, no intervalo $100 \text{ mHz} < f < 10 \text{ kHz}$.

Temperatura (°C)	L (nH)	Rs (Ω)	R _{TC} (Ω)	CPE		Cdc (F)
				Yo (F)	n	
30	$5 \cdot 10^{-7}$	0,81	8,58	$1 \cdot 10^{-3}$	0,74	0,12
50	$8 \cdot 10^{-7}$	0,57	4,72	$2 \cdot 10^{-3}$	0,79	0,36
80	$8 \cdot 10^{-7}$	0,40	2,57	$2 \cdot 10^{-3}$	0,83	0,39

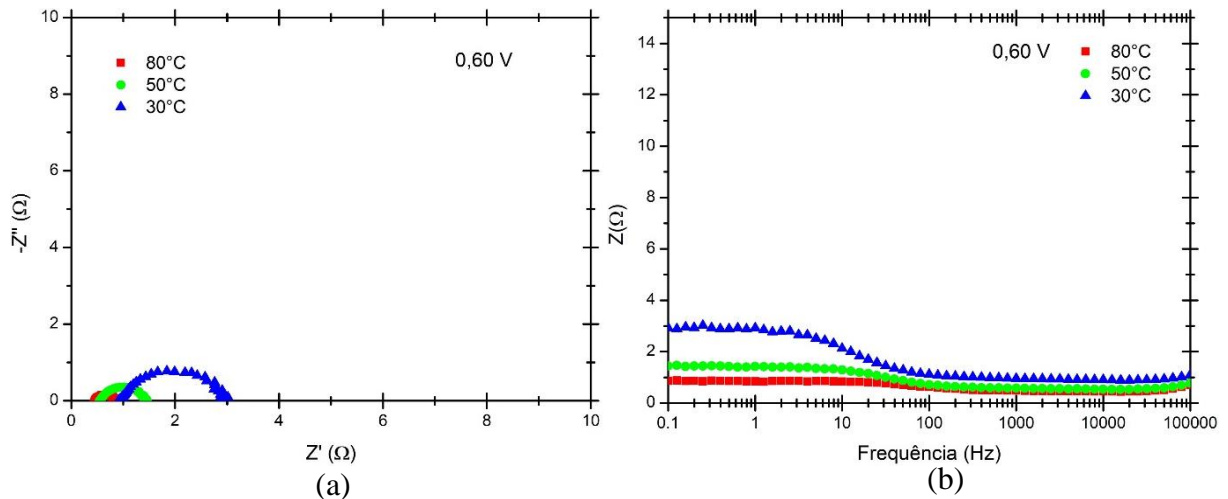


Figura 5.19: (a) Diagramas de Nyquist e (b) diagrama de Bode dos espectros de impedância eletroquímica para a placa bipolar em solução de 35% KOH a 30°C, 50°C e 80°C com perturbação de ± 10 mV em potencial de 0,60 V vs Hg/HgO.

Tabela 5.10: Parâmetros obtidos do ajuste dos espectros de impedância eletroquímica da placa bipolar aplicando um potencial de 0,60 V vs Hg/HgO a temperaturas de 30°C, 50°C e 80°C, utilizando um circuito equivalente RC conectado em serie a um resistor e um indutor, no intervalo $100 \text{ mHz} < f < 10 \text{ kHz}$.

Temperatura (°C)	L (nH)	Rs (Ω)	R _{TC} (Ω)	CPE		Cdc (F)
				Yo (F)	n	
30	$6 \cdot 10^{-9}$	0,91	1,99	$1 \cdot 10^{-2}$	0,84	5,41
50	$8 \cdot 10^{-7}$	0,54	0,90	$2 \cdot 10^{-2}$	0,81	5,33
80	$8 \cdot 10^{-7}$	0,45	0,42	$2 \cdot 10^{-2}$	0,79	4,64

Nos valores apresentados nas tabelas, é observado que a resistência da solução se reduz com a temperatura. Este mesmo comportamento foi reportado por outros autores (Alobaid et al, 2018; Herraiz-Cardona et al, 2011). De igual maneira, é observado uma redução da resistência à transferência de carga para os processos de evolução de H₂ e O₂.

A capacitância da dupla camada tem apresentado um incremento em função da temperatura na evolução de H₂, enquanto para a evolução de O₂ foi reduzido.

Com o objetivo de comparar de forma direta os dois lados da placa bipolar, uma medida de espectroscopia de impedância foi realizada aplicando a mesma densidade de corrente para ambos os lados, uma vez no sentido catódico e outra no sentido anódico. A aplicação da mesma densidade de corrente representa a passagem da mesma quantidade de elétrons pelas interfaces eletrodo/solução. Para isto, a densidade de corrente aplicada foi 10 mA/cm². Como a placa bipolar utilizada como eletrodo tem uma área de 78,5 mm², a impedância foi medida ajustando a corrente no equipamento em modo galvanostático a 12,73 mA. Os diagramas de Nyquist e Bode obtidos são apresentados nas Figuras 5.20 a e b, respectivamente. Nelas, estão plotadas as curvas obtidas utilizando o mesmo circuito equivalente da Figura 5.17. Os parâmetros obtidos dos ajustes do circuito elétrico equivalente são apresentados na Tabela 5.11.

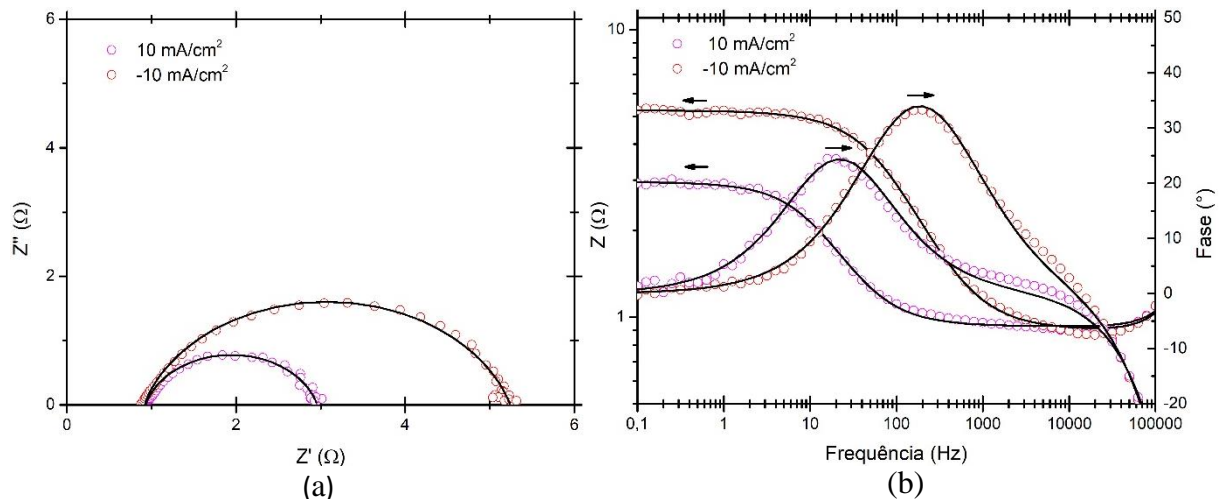


Figura 5.20: (a) Diagramas de Nyquist e (b) diagrama de Bode dos espectros de impedância eletroquímica para a placa bipolar em solução de 35% KOH a 30°C com perturbação de ± 10 mA aplicando de galvanostaticamente 10 mA/cm² e -10 mA/cm².

Tabela 5.11: Parâmetros obtidos do ajuste dos espectros de impedância eletroquímica da placa bipolar aplicando uma corrente galvanostática de 1 mA/cm² e -10 mA/cm² a temperaturas de 30°C, 50°C e 80°C, utilizando um circuito equivalente RC conectado em serie a um resistor e um indutor, no intervalo 100 mHz < f < 10 kHz.

Corrente (mA/cm ²)	L (nH)	R _s (Ω)	R _{TC} (Ω)	CPE		Cdc (F)
				Y ₀ (F)	N	
-10	8·10 ⁻⁷	0,90	4,34	1,8·10 ⁻³	0,81	0,39
10	8·10 ⁻⁷	0,92	2,06	1,7·10 ⁻²	0,80	5,44

Na Figura 5.20(a) é observado um semicírculo para cada espectro. O diâmetro do semicírculo do espectro catódico é maior que o do espectro anódico. Isto é corroborado com os resultados obtidos para a resistência à transferência de carga na Tabela 5.11. Também é observado na Figura 5.20(b) uma menor impedância absoluta para o espectro anódico em comparação ao espectro catódico. A partir desta observação, conclui-se que, a reação de evolução de O₂ requer menor consumo de energia que a reação de evolução de H₂ na placa bipolar, ou seja, numa liga de NiFe. Alobaid et al. (2018) chegaram a esta mesma conclusão utilizando um substrato de esponja de níquel revestido com hidróxido duplo em camadas de NiFe. De acordo com Gong et al. (2014), o ferro depositado em níquel cumpre um rol catalítico na redução do sobre potencial para evolução de O₂.

Com respeito à capacitância da dupla camada, o espectro catódico apresentou uma capacitância menor que para o espectro anódico. Isto pode ser devido a que a produção estequiométrica de H₂ é duas vezes a de O₂, levando à maior quantidade de bolhas formadas na superfície do lado catódico da placa bipolar.

Capítulo 6

Conclusão

A partir das técnicas utilizadas para caracterização de materiais, foi possível identificar que a placa bipolar se trata de um aço com recobrimento de níquel. Este tipo de recobrimento é utilizado para dar proteção à corrosão ao aço em ambientes agressivos que, como no caso do eletrolisador, utiliza materiais imersos dentro de uma solução alcalina altamente básica de hidróxido de potássio. O recobrimento de níquel em aços reduz o custo do material, pois trabalhar com níquel puro representa um custo maior.

A caracterização por DRX identificou as fases da liga níquel e ferro com proporção de 5% e 95% comparando com a base de dados. O mapeamento por EDS permitiu observar a composição de níquel na fase externa do material e de ferro na fase interna. As micrografias eletrônicas obtidas no MEV permitiram visualizar uma superfície relativamente rugosa em ambos os lados da placa bipolar com porosidade e craqueamento formados por processos corrosivos. Apesar da produção de eletrodos requerer a obtenção de áreas altamente porosas, no caso da placa bipolar, que, não tem como função a produção dos gases, a presença de poros pode conduzir à corrosão localizada da placa. Outras micrografias permitiram visualizar que isto conduz ao descolamento e delaminação do recobrimento de níquel, uma vez que os poros expõem o substrato de ferro à solução eletrolítica e, mediante isto, compõem um par galvânico com o recobrimento de níquel. A partir da análise pelo método de BET, foi calculada uma área específica 5,08 m²/gr, e, portanto, a área BET da placa bipolar é de 1.270 m² que é um valor elevado para materiais de superfícies de baixa porosidade.

As técnicas eletroquímicas permitiram identificar o perfil do voltograma cíclico do níquel em solução de KOH com concentração de 35%, o qual é uma evidência complementar para identificação do material. A presença de dois picos de oxidação e dois picos de redução foram identificados. Os picos anódicos correspondem à formação de α -Ni(OH)₂ e β -NiOOH. Estas reações antecedem à evolução do oxigênio. Os picos catódicos observados correspondem à redução dos óxidos formados na varredura anódica. Com o incremento da temperatura da solução, foi observado o aumento da densidade de corrente nos processos de evolução de H₂ e O₂ em até 25 e 27 vezes a 80°C, respectivamente. Contudo, a temperatura de operação do eletrolisador da PPH do PTI é limitada em 50°C, no qual se observou um incremento de até 7 vezes para ambos os gases. Esta limitação operacional é devida a outros materiais do eletrolisador com menor desempenho térmico.

A partir do ajuste de um circuito equivalente de Randles, foi observado, na resistência de transferência de carga para as reações de H_2 e O_2 , que este reduz com o aumento de potencial e temperatura, o que permite maior passagem de elétrons na interface eletrodo/solução, estando em concordância com o incremento de corrente observado na voltametria cíclica. A comparação dos processos de evolução de H_2 e O_2 pela passagem da mesma densidade de corrente nos dois sentidos, demonstrou uma menor resistência à transferência de carga para a produção de O_2 e, portanto, a liga de NiFe tem melhor atividade eletrocatalítica para a produção deste gás. Também foi observado a redução da capacitância da dupla camada em função do incremento de potencial e temperatura devido ao aumento de bolhas formadas na superfície do eletrodo, limitando a formação da dupla camada na interface da superfície.

Por último, se sugere como trabalho futuro para continuação desta pesquisa, a caracterização da espessura do recobrimento do níquel por técnicas de DRX de ângulo rasante, a caracterização das dimensões e a distribuição dos poros pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), caracterização por análise de técnicas eletroquímicas de corrosão e o desenvolvimento de novas placas com recobrimentos de baixa porosidade.

Referências Bibliográficas

- Akhtar, K., Khan, S. A., Khan, S. B., & Asiri, A. M. (2018). Scanning electron microscopy: principle and applications in nanomaterials characterization. In: Sharma S. (eds) Handbook of Materials Characterization. Springer, Cham.
- Alobaid, A., Wang, C., & Adomaitis, R. A. (2018). Mechanism and kinetics of her and oer on nife LDH films in an alkaline electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, pp. J3395-J3404.
- Alsabet, M., Grdeń, M., & Jerkiewicz, G. (2014). Electrochemical growth of surface oxides on nickel. Part 3: Formation of β -NiOOH in relation to the polarization potential, polarization time, and temperature. *Electrocatalysis*, pp. 60-71.
- Anton Paar. (2021). BET Theory. Fonte: <https://wiki.anton-paar.com/br-pt/teoria-de-bet/>
- Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical methods. fundamentals and applications*. New York: John Wiley & Sons.
- Bartlett, J., & Krupnick, A. (2020). *Decarbonized hydrogen in the us power and industrial sectors: identifying and incentivizing opportunities to lower emissions*. Washington DC: Resources for the Future (RFF).
- Beden, B., Floner, D., Léger, J. M., & Lamy, C. (1985). A voltammetric study of the formation on hydroxides and oxyhydroxides on nickel single crystal electrodes in contact with an alkaline solution. *Surface Science*, pp. 822-829.
- Boudellal, M. (2018). *Power-to-Gas. Renewable hydrogen economy for the energy transition*. Berlin: De Gruyter, Inc.
- Brame, J., & Griggs, C. (2016). *Surface area analysis using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. Scientific Operating Procedure Series: SOP-C*. Vicksburg: U.S. Army Engineer Research and Development Center.
- Brauns, J., & Turek, T. (2020). Alkaline water electrolysis powered by renewable energy: A review. *Processes*, p. 248.
- Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2008). *Fundamentals of materials science and engineering. An integrated approach*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, INC.
- Carvalho, L. A., & Andrade, A. R. (2006). Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações. *Química Nova*, pp. 796-804.
- Chi, J., & Yu, H. (2018). Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production. *Chinese Journal of Catalysis*, pp. 390 - 394.
- Clorosur. (2021). *Tecnologias de produção*. Fonte: <http://www.clorosur.org/a-industria-na-america-latina/tecnologias/>
- Cummins. (2021). *Electrolysis*. Fonte: <https://www.cummins.com/new-power/applications/about-hydrogen/electrolysis>
- El-shafie, M., Kambara, S., & Hayakawa, Y. (2019). Hydrogen production technologies overview. *Journal of Power and Energy Engineering*, pp. 107 - 154.
- Empresa de Pesquisa Energética. (2020). *Balanco energético nacional*. Rio de Janeiro.
- Fagerlud, G. (1973). Determination of specific surface by the BET method. *Matériaux et Construction*, pp. 239 - 245.

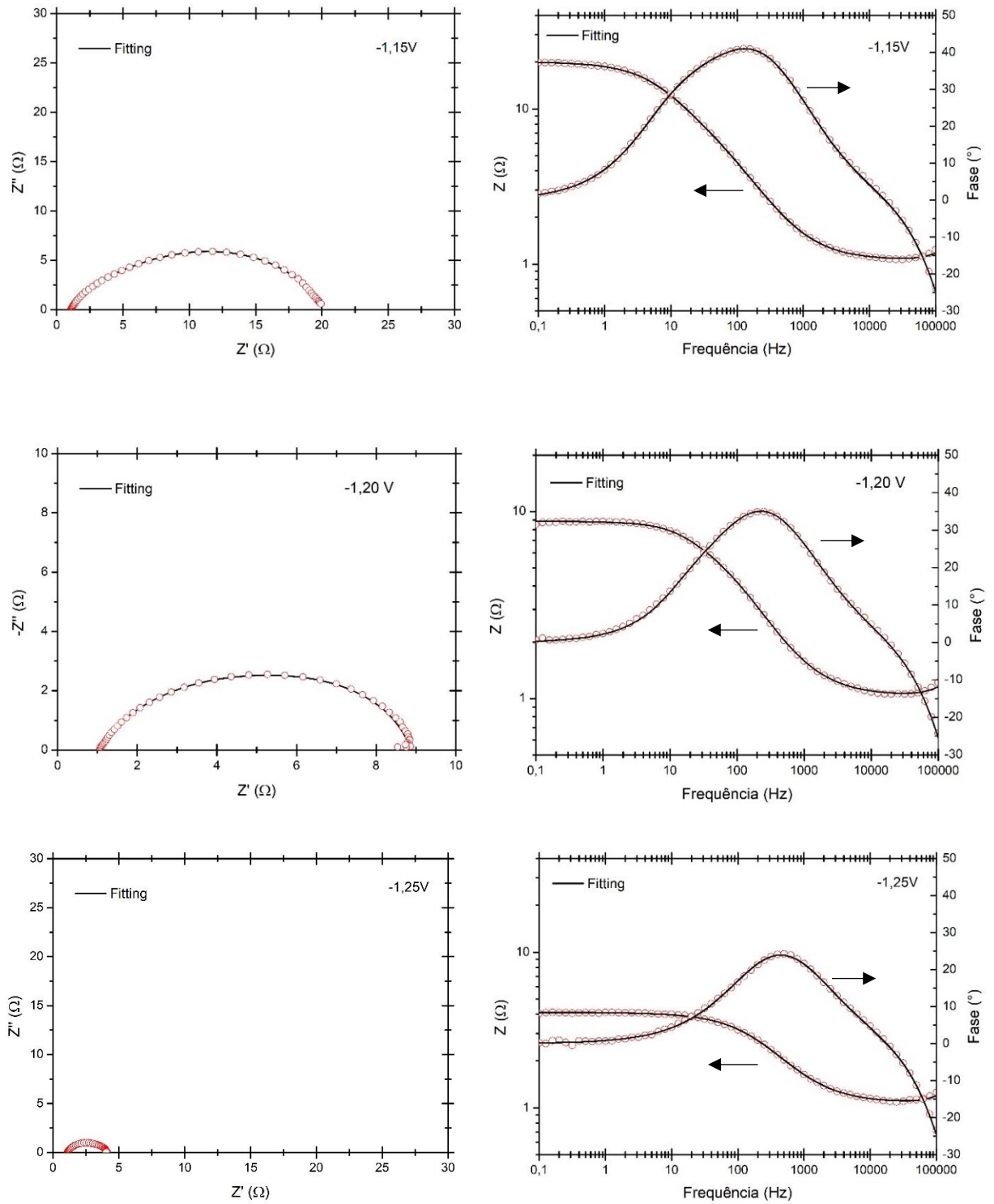
- Furnas. (2021). Furnas inicia geração de hidrogênio pela primeira vez na sua. Fonte: <https://www.furnas.com.br/noticia/103/noticias/1623/furnas-inicia-geracao-de-hidrogenio-pela-primeira-vez-na-sua>
- Gamry Instruments. (2021). The basic of electrochemical impedance spectroscopy. Fonte: <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>
- Garche, J. (2009). Encyclopedia of electrochemical power sources. Amsterdam: Elsevier B.V.
- Gong, M., & Dai, H. (2014). A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts. *Nano Research*, pp. 23 - 29.
- Gong, M., Wang, D.-y., Chen, C.-c., Hwang, B.-j., & Dai, H. (2015). A mini review on nickel-based electrocatalysts for. *Nano Research*, pp. 28-46.
- H., B., K., D., & J., W. (1966). Zur kenntnis der nickelhydroxidelektrode-I. Über das nickel(II)-hydroxidhydrat. *Electrochim. Acta* 11, pp. 1079–1087.
- Hahn, F., Beden, B., Croissant, M. J., & Lamy, C. (1986). In situ UV visible reflectance spectroscopic investigation of the nickel electrode-alkaline solution interface. *Electrochimica Acta*, pp. 335 - 342.
- Hall, D. S., Lockwood, D. J., Bock, C., & MacDougall, B. R. (2015). Nickel hydroxides and related materials: A review of their structures, synthesis and properties. *Proc.R.Soc.A* 471: 20140792.
- Herraiz-Cardona, I., Ortega, E., & Pérez-Herranz, V. (2010). Impedance study of hydrogen evolution on Ni/Zn and Ni–Co/Zn stainless steel. *Electrochimica ACTA* 56, pp. 1308-1315.
- Hu, C.-c., & Wu, Y.-r. (2003). Bipolar performance of the electroplated iron – nickel deposits for water electrolysis. *Materials Chemistry and Physics* 82, pp. 588–596.
- Huot, J. Y., & Brossard, L. (1987). Time dependence of the hydrogen discharge at 70°C on nickel cathodes. *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 821-830.
- IEA. (2019). The future of hydrogen. Seizing today's opportunities, International Energy Agency.
- Instituto Brasileiro de Mineração – IBRAM. (2012). Informações e análises da economia mineral brasileira. Brasília: Relatório técnico.
- International Energy Agency. (2021). Fonte: <https://www.iea.org/news/after-steep-drop-in-early-2020-global-carbon-dioxide-emissions-have-rebounded-strongly>
- IRENA. (2020). Green hydrogen cost reduction: scaling up electrolyzers to meet the 1.5°C Climate Goal, International Renewable Energy Agency. Abu Dhabi.
- IRENA. (2021). World energy transitions outlook: 1.5°C pathway, International Renewable. Abu Dhabi.
- Jopek, A. G. (2015). Hydrogen production by electrolysis. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- Kinoshita, K. (1992). Electrochemical oxygen technology. New York: John Wiley & Sons.
- Laguna-Bercero, M. (2012). Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review. *Journal of Power Sources* jou, pp. 4 - 16.
- Lyons, M. E., Doyle, R. L., Godwin, I., Brien, M. O., & Russell, L. (2012). Hydrous nickel oxide: Redox switching and the oxygen evolution reaction in aqueous alkaline solution. *Journal of The Electrochemical Society*, pp. 932-944.
- Mengarda, P. (2012). Estudo de eletrodo poroso ideal experimental de chumbo por espectroscopia de impedância eletroquímica. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná: Curitiba.

- Naderi, M. (2015). Surface Area: Brunauer-Emmett-Teller (BET). *progress in filtration and separation* (pp. 585 - 608). Elsevier.
- Organização das Nações Unidas. (2015). Conferência das Partes 21. Acordo de Paris. Paris.
- Penttinen, I. M., Korhonen, A. S., Harju, E., Turkia, M. A., Forsén, O., & Ristolainen, E. O. (1992). Comparison of the corrosion resistance of TiN and (Ti,Al)N coatings. *Surface and Coatings Technology*, pp. 161-168.
- Phillips, R., & Dunnill, C. W. (2016). Zero gap alkaline electrolysis cell designs for renewable energy storage as hydrogen gas. *RSC Advances*, pp. 100643-100651.
- Pletcher, D., & Li, X. (2011). Prospects for alkaline zero gap water electrolyzers for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 15089 - 15104.
- Pletcher, D., & Walsh, F. C. (1990). *Industrial electrochemistry*. New York: Springer Science & Business Media.
- Pletcher, D., Greff, R., Peat, R., Peter, L. M., & Robinson, J. (2011). *Instrumental methods in electrochemistry*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Prout, N. M., & Moorhouse, J. S. (1990). *Modern chlor-alkali technology*. New York: Elsevier Science Publishing CO., Inc.
- Rapelli, R. M. (2012). Eletrodos porosos de níquel/zinco para produção de hidrogênio por eletrólise da água. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.
- Richards, J., & Schmidt, K. (2011). Alloy steel - properties and use. Rijeka: InTech Open Acces Publisher.
- Sankir, M., & Sankir, N. D. (2017). *Hydrogen production technologies*. Chennai: John Wiley & Sons, Inc.
- Santos, D. M., Šljukić, B., Sequeira, C. A., Macciò, D., Saccone, A., & Figueiredo, J. L. (2013). Electrocatalytic approach for the efficiency increase of electrolytic hydrogen production: Proof-of-concept using platinum--dysprosium alloys. *Energy*, pp. 486 - 492.
- Scholz, F. (2010). *Electroanalytical methods. Guide to experiments and applications*. Berlin: Springer.
- Schrebler Guzmán, R. S., Vilche, J. R., & Arví, A. J. (1978). The potentiodynamic behaviour of nickel in potassium hydroxide solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, pp. 67-70.
- Seghioer, A., Chevalet, J., Barhoun, A., & Lantelme, F. (1998). Electrochemical oxidation of nickel in alkaline solutions: a voltammetric study and modelling. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, pp. 113-123.
- Shiva Kumar, S., & Himabindu, V. (2019). Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review. *Materials Science for Energy Technologies*, pp. 442 - 454.
- Silva, E. P., Júnior, J. C., Riedel, V. F., Silva, D. B., Silva, D. O., & Alencar, T. D. (2019). Descrição e previsão de resultados do sistema de armazenamento de energia elétrica sob a forma de hidrogênio da CESP instalado junto à UHE Eng. Sérgio Mota (Porto Primavera). XXV SNPTEE. Belo Horizonte.
- Smolinka, T., Günther, M., & Garche, J. (2011). Stand und entwicklungspotenzial der wasserelektrolyse zur herstellung von wasserstoff aus regenerativen energien. Freiburg: Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE.
- Suryanarayana, C., & Nornot, M. G. (1998). *X-ray diffraction. A practical approach*. New York: Springer.
- The Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2018). Global warming of 1.5°C.

- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) . Pure and Applied Chemistry, pp. 1052 - 1069.
- Thyssenkrupp. (2021). Renewable energy integration: “Power-to-X” balances supply and demand. Fonte: <https://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/power-to-x/en/sector-coupling>
- Uchino, Y., Kobayashi, T., Hasegawa, S., & Nagashima, I. (2017). Relationship between the redox reactions on a bipolar plate and reverse current after alkaline water electrolysis. electrocatalysis, pp. 67–74.
- Uchino, Y., Kobayashi, T., Hasegawa, S., Nagashima, I., Sunada, Y., Manabe, A., Mitsushima, S. (2018). Dependence of the reverse current on the surface of electrode placed on a bipolar plate in an alkaline water electrolyzer. Electrochemistry, pp. 138 - 144.
- UNFCCC. (2020). NDC Registry. Fonte: <https://www4.unfccc.int/sites/ndcstaging/PublishedDocuments/Brazil%20First/BRAZIL%20iNDC%20english%20FINAL.pdf>
- Ursúa, A., Gandia, L. M., & Sanchis, P. (2012). Water electrolysis: Current status and future trends. Proceedings of the IEEE | Vol.100, No.2, pp. 410 - 426.
- Wang, J. (2006). Analytical electrochemistry. New Jersey: John Wiley & Sons.
- World Meteorological Organization (WMO). (2020). State of the global climate 2020. provisional report.
- Yasuhide, N., Yousuke, U., & Keiji, M. (2015). Europe patent N° WO2013191140.
- Zeng, K., & Zhang, D. (2009). Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. Progress in Energy and Combustion Science, pp. 307 - 326.

Anexo A

Diagrama de Nyquist e Bode dos espectros de impedância para evolução de H_2



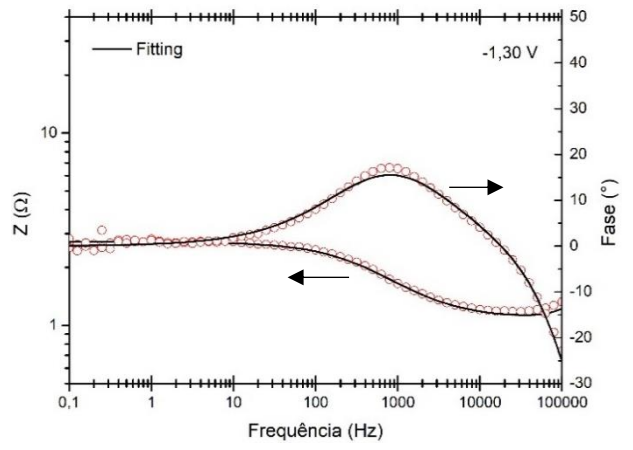
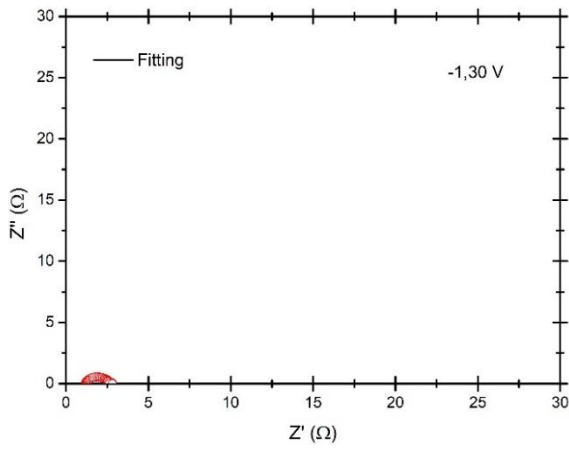


Diagrama de Nyquist e Bode dos espectros de impedância para evolução de O_2

