

COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO NÍQUEL EM SOLUÇÃO AQUOSA DO LIQUIDO IÔNICO TEA-PS.BF₄

Patricia de Paula Benvenuto

INTRODUÇÃO

Gás hidrogênio tem uso como vetor energético, pois sua queima gera apenas água e sua obtenção independe de fatores geográficos e sazonais. Sua produção através da eletrólise da água é simples e eficiente, obtendo assim, hidrogênio extremamente puro. Pesquisas são feitas na busca de materiais eletrocatalisadores economicamente viáveis e de eletrólitos ambientalmente amigáveis e não corrosivos.

OBJETIVO

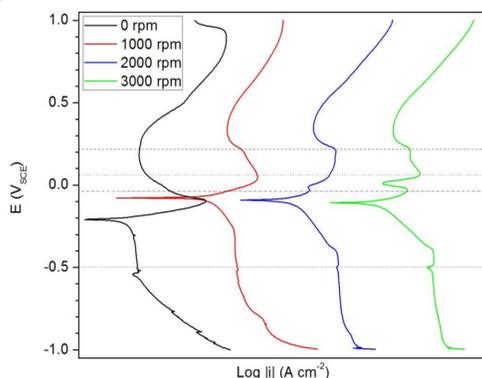
Estudo da corrosão do Níquel em meio de solução aquosa de TEA-PS.BF₄, 0,1 M, pH=0,85, através de experimentos eletroquímicos, com vistas à utilização como eletrocatalisador para produção de gás hidrogênio a partir da eletrólise da água.

PARTE EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados em célula convencional de três eletrodos: eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), fio de platina como contraeletrodo e, como eletrodo de trabalho, eletrodo rotatório de Ni (Goodfellow, 99,99%). As medidas foram realizadas na temperatura ambiente, utilizando como eletrólito uma solução aquosa de TEA-PS.BF₄ 0,1 M. Antes de cada experimento, o eletrodo de Ni foi polido com lixas d'água de granulometria #600 e #1200 e lavado com água destilada e acetona. As análises eletroquímicas foram feitas em um potenciostato Autolab PGSTAT302N, com software NOVA 1.11. Voltametria linear foi realizada nas rotações do eletrodo de 0, 1000, 2000 e 3000 rpm. A voltametria cíclica foi feita entre os potenciais de $E_i = -1 V_{ECS}$, $E_R = 0.1 V_{ECS}$ e $E_f = -1 V_{ECS}$, com velocidades de varredura de 1, 5, 10, 20, 50 e 100 $mV s^{-1}$. A espectroscopia de impedância eletroquímica foi obtida no potencial de PCA, na faixa de frequência de 100 kHz e 0,1 Hz, com amplitude de 10 mV e 10 pontos por década. Também foi realizada uma simulação do circuito elétrico equivalente através do software NOVA 1.11. As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas diretamente no eletrodo de níquel, antes e depois de imersão no eletrólito durante 3 horas, em microscópio JEOL6060, com tensão de 15 kV com aumento de 2000 vezes.

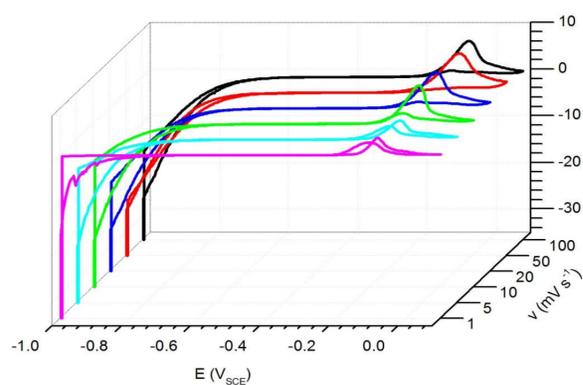
RESULTADOS

a) Voltametria linear



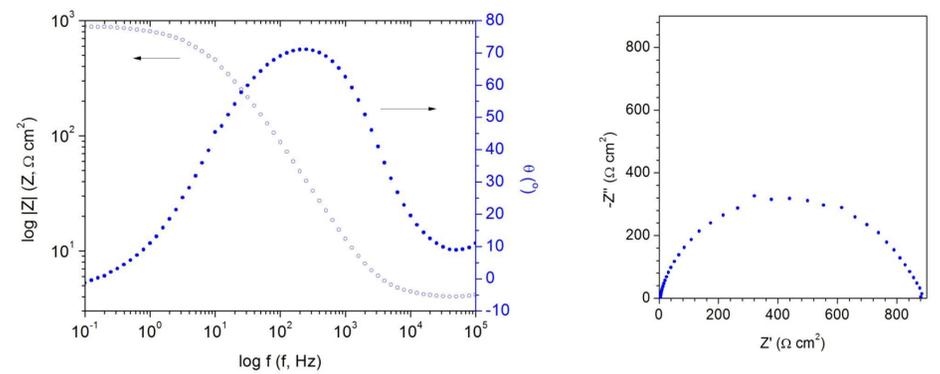
- ! **Área catódica:**
- ! redução do H⁺
- ! Etapa lenta: dessorção de H₂
- ! **Área anódica:**
- ! oxidação Ni → Ni²⁺
- ! Acima de 0,50 V: pites
- ! Com a rotação, maior i_{corr}
- ! Controle difusional

b) Voltametria cíclica



- ! **Área catódica:**
- ! redução do H⁺
- ! **Onda:**
- ! reação de redução da água em presença de oxigênio
- ! **Pico de oxidação:**
- ! Ni → Ni²⁺ → NiO
- ! **Histerese:**
- ! reativação anódica

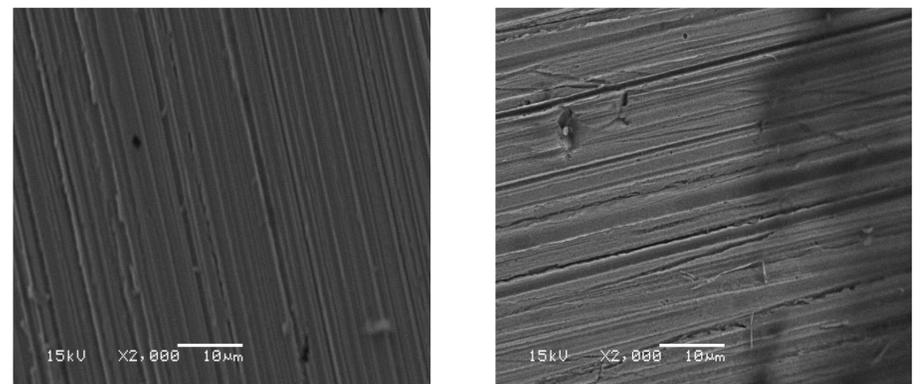
c) Espectroscopia de impedância eletroquímica



| Parâmetro eletroquímico | |
|-------------------------|--------|
| E_{OCP} (V) | -0,185 |
| R_s (Ωcm^2) | 3,8 |
| R_p (Ωcm^2) | 830 |
| C ($\mu F cm^{-2}$) | 0,73 |

- ! **Alta R_p :** dificuldade do Ni oxidar devido à presença de óxido
- ! Impedimento da ação dos íons H⁺ em promover corrosão localizada
- ! **Baixa C:** presença de uma barreira dielétrica que impede a passagem de íons Ni²⁺ para a solução, dificultando os processos corrosivos

d) Microscopia eletrônica de varredura



- ! **Após 3 horas de imersão:**
- ! Sem processos corrosivos
- ! Presença de depósito de NiO
- ! Líquido iônico TEA-PS.BF₄ 0,1 M não é corrosivo para o Ni

CONCLUSÕES

Níquel em meio do LI TEA-PS.BF₄ é estável em circuito aberto, não apresentando processo corrosivo. Sob polarização catódica há produção de H₂ por eletrólise da água, onde o passo determinante da reação é a etapa de Tafel, de dessorção do gás H₂ dos sítios ativos do metal. O Ni pode ser utilizado como eletrocatalisador na produção de gás H₂ via eletrólise da água em meio do LI TEA-PS.BF₄.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- E. M. A. Martini, S. T. Amaral, I. L. Muller, Corrosão Sci 46 (2004) 2097-2115.
- S.H. Ahn, B. S. Lee, I. Choi, S. J. Yoo, H. J. Kim, E. Cho, D. Henkensmeier, S. W. Nam, S. K. Kim, J. H. Jang, Appl. Catalysis 154-155 (2014) 197-205.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica.