

# DESAFIOS E AVANÇOS CINÉTICOS NA PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL DE HIDROGÊNIO E AMÔNIA VERDE

Noam Willyan C<sup>a,\*</sup>, Camilla Santos S<sup>b</sup>, Josuel Pinheiros B<sup>c</sup>, João Lucas S<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Universidade Federal do Maranhão, São Luis, Brazil

<sup>b</sup>Universidade Federal do Maranhão, São Luis, Brazil

<sup>c</sup>Universidade Federal do Maranhão, São Luis, Brazil

<sup>d</sup>Universidade Federal do Maranhão, São Luis, Brazil

## Abstract

The exploratory research seeks to identify and analyze the main kinetic factors that influence the challenges of large-scale green hydrogen and ammonia production processes. The study investigates the fundamentals of chemical kinetics in these processes, addressing the influence of catalyst properties on the efficiency of the reactions involved. In the case of green hydrogen, the research examines the kinetics of water electrolysis, exploring differences between alkaline, PEM, and solid oxide electrolyzers, in addition to the challenges associated with charge transfer and degradation of electrocatalytic materials. For the production of green ammonia, alternatives to the traditional Haber-Bosch process are analyzed, focusing on new catalytic routes and operational conditions that reduce energy demand. In addition, the study evaluates the applicability of green hydrogen production processes in the Brazilian context, considering the country's port infrastructure and abundant natural resources. Emerging technological advances are also discussed, including the role of software in process optimization and kinetic modeling, aiming to increase the efficiency and economic viability of production. In this way, the research contributes to the understanding of specific kinetic challenges and technological solutions to drive the sustainable energy transition.

**Keywords:** Green hydrogen, kinetics, Kinetic barrier, Green ammonia

## 1. Introduction

Diante do crescimento acelerado da demanda global por energia e da urgência em mitigar os impactos das mudanças climáticas, impulsionados principalmente pelas emissões de CO<sub>2</sub> e pela dependência de combustíveis fósseis, o hidrogênio verde surge como uma alternativa estratégica para a transição energética sustentável [47][39]. Produzido por meio da eletrólise da água, utilizando eletricidade gerada por fontes renováveis, como solar, eólica e hidrelétrica [61], o hidrogênio verde destaca-se por seu potencial de reduzir significativamente as emissões de carbono, em contraste com os métodos convencionais de produção baseados em combustíveis fósseis [100]. Além disso, sua versatilidade permite aplicações em diversos setores, incluindo a indústria química, o setor de transportes, o armazenamento de energia e até mesmo como substituto do gás natural em processos industriais e de aquecimento [65].

A produção de hidrogênio verde, embora promissora, ainda enfrenta desafios significativos, particularmente no que diz respeito aos aspectos cinéticos, econômicos e logísticos

[65]. Esses obstáculos refletem a complexidade inerente ao desenvolvimento de tecnologias sustentáveis em larga escala. No entanto, o Brasil tem se destacado nesse cenário, alcançando um marco importante na captura de hidrogênio como fonte energética por meio do Programa Nacional do Hidrogênio (PNH2). Essa iniciativa representa um avanço crucial para o país, posicionando-o como um potencial líder na transição para uma matriz energética mais limpa e sustentável.

A eficiência dos eletrolisadores alcalinos e de membrana, a cinética das reações eletroquímicas envolvidas e a estabilidade dos materiais utilizados nos eletrodos são fatores críticos que influenciam o rendimento e a viabilidade econômica desse processo [69]. Além disso, a variabilidade no fornecimento de energia renovável, essencial para a eletrólise, impõe desafios operacionais, como a necessidade de ampla faixa de carga e taxas de rampa adequadas, o que pode aumentar os custos de capital e reduzir a eficiência do sistema [[106],[99],[91],[94]].

O armazenamento e o transporte do hidrogênio verde também representam obstáculos consideráveis, devido às suas propriedades físicas, como baixa densidade energética volumétrica (9,8 kJ/L em condições padrão) e a necessidade de infraestruturas especializadas para compressão, liquefação ou conversão em derivados como amônia ou metanol [100],[69]. A amônia, por exemplo, é um vetor de

\*Corresponding author

Email addresses: noam.costa@discente.ufma.br (Noam Willyan C), camilla.ss@discente.ufma.br (Camilla Santos S), josueljunior98989@gmail.com (Josuel Pinheiros B), jls.silva@discente.ufma.br (João Lucas S)

energia promissor, mas sua produção sustentável enfrenta desafios relacionados ao processo Haber-Bosch, que é energeticamente exigente e emite  $\text{CO}_2$ , exigindo a integração com eletrólise de água para se tornar verdadeiramente verde [[100], [78], [64], [68]]. Outros vetores, como hidretos químicos, metanol e hidretos orgânicos líquidos, também têm sido explorados como alternativas para armazenamento e transporte seguros de hidrogênio, permitindo sua regeneração no local de uso [100], [69].

A transição para uma economia de baixo carbono tem colocado o hidrogênio e a amônia verde no centro das discussões sobre energias renováveis. No entanto, a produção e o armazenamento desses compostos enfrentam desafios significativos, especialmente no que diz respeito às suas propriedades físicas e aos processos químicos envolvidos[33]. O gráfico a seguir (fig 1) ilustra as projeções de emissões de  $\text{CO}_2$  relacionadas à energia, comparando dois cenários distintos: o Cenário de Transição Econômica ( $2,6^\circ\text{C}$ ) e o Cenário de Emissões Líquidas Zero ( $1,75^\circ\text{C}$ ). O primeiro reflete uma trajetória mais gradual de redução de emissões, enquanto o segundo representa um caminho mais agressivo para atingir a neutralidade de carbono até 2050.

Energy-related emissions and net-zero carbon budget, Economic Transition Scenario and Net Zero Scenario

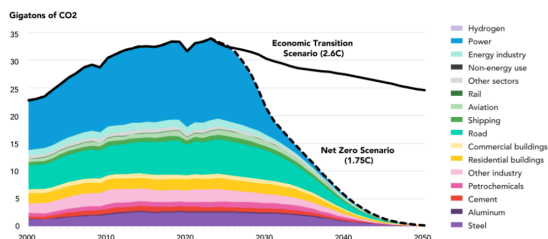


Figure 1: Projeções de emissões de  $\text{CO}_2$  relacionadas à energia sob diferentes cenários de transição. (BloombergNEF, 2025)

Além disso, o gráfico segmenta as emissões por setor, destacando o papel de setores como energia, transporte e indústria na contribuição para o total de emissões.

Diversas tecnologias vem sendo aplicadas, dentre as tecnologias emergentes, a eletrólise da água tem papel central na geração de hidrogênio a partir de energia renovável, sendo amplamente investigada como solução sustentável [[83], [101]]. Os eletrolisadores alcalinos (AL) e os de membrana de eletrólito de polímero (PEM) são as tecnologias mais utilizadas, devido à sua operação em baixas temperaturas e alta flexibilidade [[24]]. Embora a eletrólise alcalina seja uma tecnologia consolidada, ela ainda enfrenta desafios como a baixa densidade de corrente e inércia térmica elevada [[83]-[108]], além de apresentar menor pureza do hidrogênio em comparação com os eletrolisadores PEM [[17], [23]].

Por outro lado, a eletrólise PEM, com sua maior produção de hidrogênio e resposta rápida, tem sido amplamente investigada e se destaca como uma tecnologia promissora [[89], [32]]. Esse processo ocorre por meio de uma membrana

eletrolítica polimérica (PEM), que separa os eletrodos e permite a passagem seletiva de íons, garantindo alta eficiência na conversão de energia elétrica em hidrogênio gasoso.

Dessa forma, compreender os desafios cinéticos envolvidos nesse processo torna-se essencial para aprimorar a eficiência da produção de hidrogênio e amônia verde. Este artigo busca analisar tais desafios, explorando as limitações atuais e as barreiras tecnológicas que afetam a taxa de conversão e a viabilidade econômica dessas reações. Além disso, serão investigadas tecnologias emergentes que visam solucionar esses entraves, promovendo avanços na eficiência dos eletrolisadores e no desenvolvimento de catalisadores mais eficazes. Por fim, discute-se o papel do hidrogênio verde como um forte vetor energético global, destacando sua importância na transição para uma matriz energética sustentável e sua aplicação em setores estratégicos da indústria e do transporte.

## 2. Produção de Hidrogênio Verde

Na atual configuração global, marcada pela emergência de alternativas de fontes energéticas mais limpas e sustentáveis, o advento do hidrogênio verde como solução ecológica para a obtenção de energia renovável e limpa, ganhando cada vez mais potencial e sendo estimado por diversos especialistas como combustível do futuro[7].

Esse, por sua vez, é encontrado na natureza de forma conjugada com outros elementos (SMR), a oxidação parcial (POX) e a reforma autotérmica a vapor (ATR);[19] além dos procedimentos de produção que dependem da eletricidade, uma vez que são provenientes de combustíveis fósseis, energia nuclear ou fontes renováveis. Outrossim, os processos de produção de hidrogênio por meio de fontes renováveis incluem a biomassa ou divisão da água[72]. Diante dessas possibilidades, esta análise dará ênfase na eletrólise da água devido a sua relevância no cenário atual, pois possui emissão zero de carbono, ausência de subprodutos, como o óxido de carbono, óxido de nitrogênio e sulfato, além da alta pureza do hidrogênio obtido.[21]

A eletrólise da água consiste na decomposição da molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  em hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e oxigênio ( $\text{O}_2$ ) por meio da aplicação de uma corrente elétrica.[21] Abaixo na (fig 2) mostra o processo de eletrólise da água, sendo fundamental na produção de hidrogênio verde e amônia verde, e utilizado em diversos processos eletroquímicos. Nesse sentido, para o processo de eletrólise é fulcral que a água seja purificada e em seguida destinada a um eletrolisador, que produz hidrogênio e oxigênio.

## 3. Fundamentos da Cinética Química na Produção de Hidrogênio Verde

A crescente demanda por soluções energéticas sustentáveis exige métodos eficientes para a produção de hidrogênio e amônia verde, processos que são intrinsecamente ligados a avanços tecnológicos em eletroquímica. Esse processo, essencial para a obtenção desses compostos, ocorre

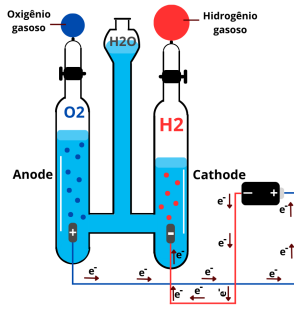
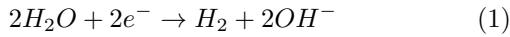
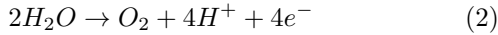


Figure 2: Diagrama ilustrativo do processo de eletrólise da água, Fonte: Longo et.al(2008)

em um eletrolisador, onde a água ( $H_2O$ ) é decomposta em hidrogênio  $H_2$  e oxigênio  $O_2$  por meio de reações eletroquímicas. No cátodo, ocorre a redução da água, liberando hidrogênio gasoso:



Essa equação descreve a conversão de moléculas de água em hidrogênio gasoso e íons hidroxila, um passo crítico na produção de hidrogênio verde.[14] Enquanto isso, no ânodo, ocorre a oxidação da água, liberando oxigênio gasoso:



Essa equação descreve a decomposição da água em oxigênio, prótons e elétrons.[14] Essas reações são fundamentais para a produção de hidrogênio verde, mas enfrentam desafios cinéticos, como a eficiência das reações e a necessidade de catalisadores eficientes para reduzir a sobrepotencialização, ademais a cinética da eletrólise da água envolve várias etapas, cada uma com sua própria taxa de reação. Os principais fatores cinéticos incluem:

**Taxa de Transferência de Elétrons (Tafel Equation)** A taxa de transferência de elétrons nos eletrodos é um fator crítico. A equação de Tafel descreve a relação entre a sobrepotencial e a densidade de corrente[79]:

$$\eta = a + b \log(j) \quad (3)$$

Nessa fórmula,  $\eta$  representa o sobrepotencial, enquanto  $a$ ,  $b$  e  $j$  estão relacionados aos materiais do eletrodo, e  $j$  corresponde à densidade de corrente. abaixo (fig3) podemos analisar um gráfico da curva de Tafel relacionado a cinética de reações de transferência de carga em eletrodos.

Para avaliar o desempenho de processos eletroquímicos, como a eletrólise da água para a produção de hidrogênio, é fundamental analisar o quanto da corrente aplicada realmente contribui para a reação desejada. É nesse contexto que surge a **Equação de Nernst**, que é utilizada para descrever o potencial de eletrodo em função da concentração dos reagentes[29].

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q) \quad (4)$$

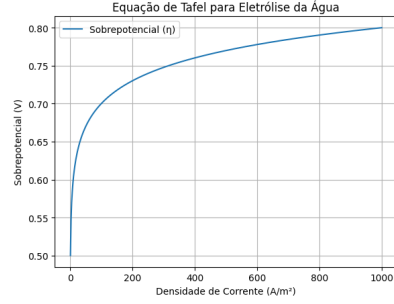


Figure 3: Diagrama de Tafel Relação entre sobrepotencial e corrente.

- $E$ : Potencial do eletrodo.
- $E^0$ : Potencial padrão do eletrodo.
- $R$ : Constante dos gases (8,314)
- $T$ : Temperatura absoluta (em kevin)
- $n$ : Número de elétrons transferidos na reação.
- $F$ : Constante de Faraday (96485 C/mol).
- $Q$ : Quociente de reação.

A Equação de Nernst nos permite compreender como o potencial do eletrodo varia em função da concentração dos íons, influenciando diretamente a eficiência da eletrólise. No entanto, além do potencial aplicado, outro fator fundamental para entender os processos eletroquímicos é a quantidade de carga elétrica envolvida na reação. É aqui que entra a **Lei de Faraday**, que estabelece a relação entre a carga elétrica e a quantidade de substância depositada ou consumida em um eletrodo durante a eletrólise. (fig 4) A fórmula é[59]:

$$m = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F} \quad (5)$$

- $m$ : Massa de hidrogênio produzida (em gramas).
- $Q$ : Carga elétrica (em Coulombs, C).
- $M$ : Massa molar do hidrogênio (2g/mol).
- $n$ : Número de elétrons transferidos na reação.
- $F$ : Constante de Faraday (96485 C/mol).

Suponha que uma carga elétrica de 100.000C seja usada na eletrólise. A massa de hidrogênio produzida pode ser calculada como:

$$m = \frac{2 \cdot 96.485}{100.000 \cdot 2} \approx 1,036 \text{ g} \quad (6)$$

Isso significa que, para cada 100.000C carga elétrica, aproximadamente 1,036g de hidrogênio são produzidos.

Nesse tópico serão abordados diversos tipos de reações e membranas como a de oxidação de amônia (AOR) como

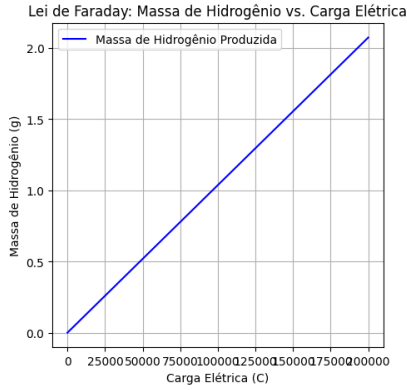
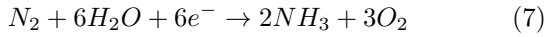


Figure 4: "Gráfico ilustrando a relação entre a carga elétrica e a massa depositada, conforme a Lei de Faraday da eletrólise.

as reações (HER) e a PEM. Além disso, será analisado o comportamento da amônia nesse processo, destacando seu papel e os desafios envolvidos na conversão para hidrogênio verde.

Desde a sua descoberta, o processo HB tem sido fundamental para produção de amônia [[74],[50],[42]] no entanto, boa parte do  $H_2$  é proveniente da queima de combustíveis fósseis. Esse método de HB requer altas temperaturas e pressão, consumindo muita energia e tornando as operações mais complexas. Diversas pesquisas vêm sendo feitas para melhora de catalisadores, atraindo ampla atenção [[93],[45],[12],[75],[34],[70]]. Nesse processo de síntese de amônia, o nitrogênio ( $N_2$ ) é reduzido a amônia ( $NH_3$ ) na presença de eletricidade, gerando oxidação na água. Reação:



Essa equação representa uma reação química onde o nitrogênio molecular ( $N_2$ ) reage com água ( $H_2O$ ) e elétrons ( $e^-$ ) para formar amônia ( $NH_3$ ) e oxigênio molecular ( $O_2$ ) [116].

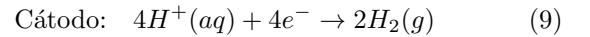
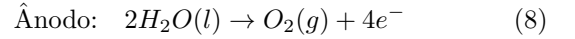
Além de sua síntese e dissolução na água, a amônia também desempenha um papel crucial para a produção de hidrogênio. Em particular, sua oxidação emerge como um método promissor para a geração de energia, reduzindo a demanda energética quando comparada a outras abordagens convencionais [54]. A decomposição ou craqueamento eletroquímico de amônia utiliza o sistema de eletrólise alcalina combinando as reações de oxidação (AOR) e a reação de evolução de hidrogênio (HER) no cátodo. A eletrólise eletroquímica de amônia para produção de hidrogênio (eAEH) requer menos energia para produção das reações AOR, operando em baixa tensão [118], a AOR requer uma tensão ainda mais baixa sendo de aproximadamente 0.06V enquanto a eAEH com 1.23V. Embora eletricamente a AOR seja mais viável, ela tem desafios cinéticos que são as suas reações lentas, apresentando-se um grave problema para aplicação de tecnologias baseadas em amônia. [46]

Para os sistemas utilizando o Hidrogênio verde podemos citar a eletrólise da água, separando em membrana PEM e Eletrólise alcalina, porém existem outros sistemas como a

desnitrificação eletroquímica e os óxidos SOEC. [57] Iremos citar a membrana de troca de prótons (PEM) e Óxido sólido para nós aprofundarmos na eletrólise alcalina:

O processo de membrana PEM utiliza uma membrana polimérica fina, com espessura abaixo de 0,02 mm, que permite a passagem de prótons e reduz a interferência de gases. No ânodo, ocorre a oxidação da água e, consequentemente, a produção de prótons ( $H^+$ ), oxigênio molecular e elétrons ( $e^-$ ). Em seguida, os prótons atravessam a membrana e, ao chegarem ao cátodo, reagem com os elétrons, produzindo hidrogênio [72].

As reações descritas são representadas pelas equações abaixo:



Abaixo, a ilustração (Fig 5) do processo destaca a separação dos produtos gerados nos eletrodos, evidenciando a liberação de oxigênio no ânodo e hidrogênio no cátodo, impulsionados pela aplicação de uma corrente elétrica.

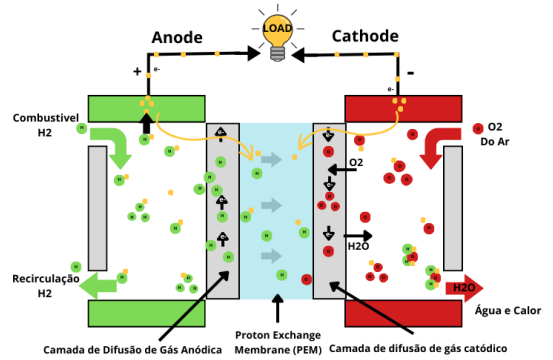
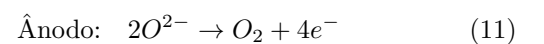
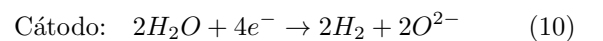


Figure 5: Diagrama ilustrativo do processo de célula a combustível de Membrana de Troca de Prótons (PEM)

Embora as células de eletrólise com membrana de troca de prótons (PEM) sejam amplamente utilizadas, outras abordagens oferecem vantagens distintas dependendo das condições operacionais e da eficiência energética desejada. Um exemplo é a eletrólise de óxidos sólidos (SOEC)

Esse sistema caracteriza-se por converter parte da energia elétrica por energia química para dividir a água ( $H_2O$ ) ou dióxido de carbono ( $CO_2$ ) em seus subcomponentes. No alcalino SOEC, na água é introduzida um cátodo onde é dividida em  $H_2$  que é separado de forma externa, e íons, hidróxido ( $OH^-$ ) que por sua vez viajam através do eletrólito aquoso até o ânodo para formar  $O_2$  [87]. Ademais, diferentemente da eletrólise convencional, a SOEC opera em altas temperaturas podendo alcançar até 60% de eficiência se atuar com reatores nucleares de alta temperatura, por exemplo. [40] As reações descritas são representadas pelas equações abaixo:



## 4. Desafios cinéticos específicos na produção de Hidrogênio verde

Observam-se diversos tipos de desafios na implementação de um hidrogênio limpo, sendo um dos motivos a baixa densidade de energia volumétrica do hidrogênio e os seus riscos de manuseio, entretanto podemos perceber o comprometimento dos setores governamentais e empresariais na ampliação desse setor desenvolvendo transportadores eficientes de hidrogênio e o desenvolvimento de materiais necessários para armazenamento desse hidrogênio, se tornando crucial para integração desses sistemas em larga escala.[115],[51]] Embora o hidrogênio verde seja uma alternativa de energia limpa, alguns entraves dificultam a sua aplicação de forma efetiva, como:

### 4.1. Altos custos de produção

Com preços médios de longo prazo de combustíveis fósseis em torno de USD 75/bbl para o petróleo e USD 4-6/GJ para o gás natural, o custo de produção do hidrogênio renovável é de duas a três vezes superior ao das fontes fósseis.[41], além disso a eletrólise da água, principal método de produção de hidrogênio verde, requer energia elétrica renovável e equipamentos especializados, como eletrolisadores de alta eficiência. Esses fatores tornam o processo mais caro em comparação com métodos convencionais de produção de hidrogênio, como o reformamento a vapor de gás natural [119].

### 4.2. Eficiência energética limitada

O sobrepotencial, que é a diferença entre o potencial teórico (1,23 V em condições padrão) e o potencial real necessário para a eletrólise, reduz a eficiência do processo. Esse fenômeno ocorre devido a perdas energéticas associadas à cinética da reação, resistência à transferência de elétrons e formação de bolhas de gás na superfície dos eletrodos [90].

### 4.3. Dependência de catalisadores caros

Catalisadores eficientes, como os baseados em platina, são frequentemente necessários para reduzir o sobrepotencial e acelerar a reação de evolução de hidrogênio. No entanto, esses materiais são caros e escassos, limitando a escalabilidade da tecnologia [110].

### 4.4. Regulamentação e políticas públicas

A falta de políticas claras e incentivos governamentais para a produção e uso de hidrogênio verde pode retardar sua adoção em larga escala [63]. Ademais, enfrenta desafios devido à infraestrutura limitada, pois a utilização de recursos renováveis em locais remotos demandaria investimentos adicionais em transporte, incluindo gasodutos, unidades de conversão e liquefação, além de armazenamento, o que eleva os custos iniciais[41].

### 4.5. temperaturas e pressão

A temperatura e a pressão são parâmetros operacionais importantes, pois afetam a eficiência e a estabilidade dos eletrolisadores. Por exemplo, eletrolisadores de alta temperatura (como os de óxido sólido) podem atingir maior eficiência, mas enfrentam desafios relacionados à degradação de materiais [71]. A temperatura também afeta a atividade dos catalisadores, pois temperaturas mais altas podem aumentar a taxa de reação, mas também podem degradar materiais catalíticos menos estáveis [15].

### 4.6. Impacto dos materiais e Eletrodos nas reações

A divisão da água envolve duas reações de meia célula essenciais: a reação de evolução de hidrogênio (HER) no cátodo e a reação de evolução de oxigênio (OER) no ânodo [112]. Para desenvolver eletrocatalisadores HER eficientes e duráveis, muitos esforços têm sido feitos nas últimas décadas [56], [112]. Embora metais nobres (como Pt, Ru e Ir) e seus óxidos apresentem excelente atividade eletroquímica para HER, seu alto custo, escassez e baixa durabilidade limitam sua aplicação generalizada [118], [43], [112].

Como alternativa aos metais nobres, pesquisadores têm explorado o desenvolvimento de eletrocatalisadores baseados em metais de transição, como níquel, ferro e cobalto, devido à sua abundância e baixo custo.[48]Esses metais são frequentemente combinados com suportes condutores, como grafeno e carbono poroso, que oferecem alta área superficial, excelente condutividade elétrica e possibilidade de funcionalização química. Essas propriedades permitem melhorar a dispersão dos catalisadores, aumentar sua estabilidade e aprimorar a atividade eletroquímica nas reações de evolução de hidrogênio (HER) e evolução de oxigênio (OER), tornando os processos de divisão da água mais eficientes e sustentáveis.[60], [96]

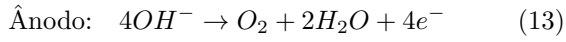
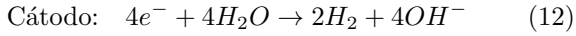
## 5. Cinética em Diferentes Tipos de Eletrolisadores

A eletrólise da água, processo que utiliza eletricidade para decompor a água em hidrogênio e oxigênio, é uma das rotas mais promissoras para a produção de hidrogênio verde. No entanto, a eficiência e a viabilidade econômica desse processo dependem fortemente da cinética das reações eletroquímicas envolvidas, que variam significativamente entre os diferentes tipos de eletrolisadores.[69]

A cinética das reações de eletrólise é influenciada por fatores como a transferência de carga, a difusão de íons e a eficiência dos catalisadores, os quais são intrínsecos ao design e aos materiais utilizados em cada tecnologia. Atualmente, quatro tipos principais de eletrolisadores estão em foco: Eletrolisadores Alcalinos (AEC)[114], Eletrolisadores de Membrana de Troca de Prótons (PEM)[120], Eletrolisadores de Óxido Sólido (SOEC) [122] e Eletrolisadores de Membrana de Troca de Ânions (AEM)[73]. Cada um desses sistemas apresenta características cinéticas únicas, bem como desafios específicos que impactam seu desempenho e aplicabilidade.

### 5.1. eletrólise alcalina (AEL)

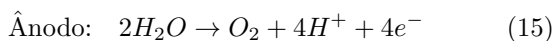
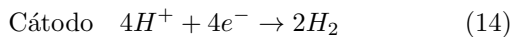
A eletrólise alcalina (AEL) é uma tecnologia consolidada há mais de um século, destacando-se pelo baixo custo de investimento e manutenção. Atualmente, cerca de 20 fabricantes oferecem sistemas de até 6 MW, constituindo-se como a tecnologia eletrolítica mais estendida em nível comercial em todo mundo. Originalmente desenvolvida para aplicações fixas, a AEL precisa ser ajustada para atender a novas demandas de flexibilidade[13][15]. A cinética das reações em AEC é influenciada pela transferência de carga nos eletrodos e pela difusão de íons ( $OH^-$ ) no eletrólito, segue um exemplo das reações:



A cinética é geralmente mais lenta em comparação com outras tecnologias devido à alta resistência iônica do eletrólito e à necessidade de catalisadores eficientes para reduzir a sobretensão.[81] Os desafios cinéticos na produção de hidrogênio verde por eletrólise alcalina (AEC) incluem a baixa densidade de corrente, que opera em valores relativamente baixos (0,2–0,4 A/cm<sup>2</sup>), limitando a eficiência e a taxa de produção.[13] Além disso, a degradação dos eletrodos devido à corrosão em meio alcalino pode aumentar a resistência ao longo do tempo, impactando negativamente a cinética das reações. Outro fator crítico é a alta resistência iônica do eletrólito alcalino, que reduz a eficiência energética do processo, tornando necessária a busca por estratégias para minimizar essas limitações[6]. Os principais fatores que influenciam a geração de hidrogênio em eletrolisadores alcalinos incluem [121][6]: Material do eletrodo, Temperatura, Tensão CC, Densidade de corrente, Pressão, Concentração de eletrólitos, Taxa de fluxo de água.

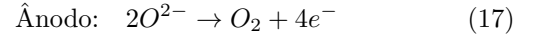
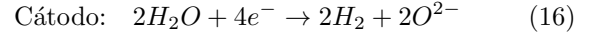
### 5.2. Eletrolisadores de Membrana de Troca de Prótons (PEM)

Os eletrolisadores PEM utilizam uma membrana polimérica condutora de prótons (como a Nafion) e operam em meio ácido. Eles são conhecidos por sua alta eficiência e capacidade de operar em altas densidades de corrente. A cinética em PEM é geralmente mais rápida devido à alta condutividade da membrana e ao uso de catalisadores de platina ou irídio.[15] Pode-se especular que a eletrólise PEM pode atingir valores acima de 100% da densidade de potência nominal, onde a densidade de potência nominal é derivada de uma densidade de corrente fixa e sua voltagem de célula correspondente. [66]



### 5.3. Eletrolisadores de Óxido Sólido (SOEC)

Na década de 1980, Dönitz e Erdle foram os pioneiros na apresentação de resultados sobre eletrolisadores de óxido sólido (SOECs) no projeto HotElly, desenvolvido pela Dornier System GmbH, utilizando um eletrólito tubular suportado [30]. Desde então os eletrolisadores SOEC tem atraindo atenção, pois a cinética em SOEC é acelerada pelas altas temperaturas, que reduzem a energia de ativação das reações. abaixo podemos analisar as reações dos óxidos sólidos (SOEC).

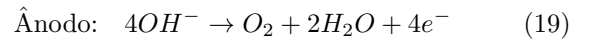
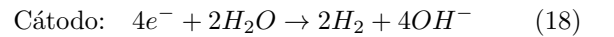


Na equação (10) representa redução de água, enquanto a equação (11) representa a oxidação de íons  $O^{2-}$

Os eletrolisadores SOEC operam em altas temperaturas (700–1000 °C) e utilizam um eletrólito de óxido sólido condutor de íons  $O^{2-}$ . Eles são altamente eficientes quando acoplados a fontes de calor residual, porém enfrentam desafios, pois, as altas temperaturas podem causar degradação dos eletrodos e do eletrólito, aumentando a resistência ao longo do tempo.

### 5.4. Eletrolisadores de Membrana de Troca de Ânions (AEM)

Os Eletrolisadores de Membrana de Troca de Ânions (AEM) emergem como uma tecnologia promissora para a produção de hidrogênio verde, combinando vantagens dos sistemas alcalinos (AEC) e dos sistemas de membrana de troca de prótons (PEM). Diferentemente dos PEM, que operam em meio ácido e requerem catalisadores à base de metais nobres, os AEM operam em meio alcalino, o que permite o uso de catalisadores não nobres, como níquel e ferro, reduzindo significativamente os custos de materiais [44]. A membrana condutora de íons  $OH^-$  facilita a transferência de ânions entre os eletrodos, enquanto a reação catódica (redução de água) e a reação anódica (oxidação de íons hidróxido) ocorrem em condições alcalinas, conforme as equações:



No entanto, a cinética dessas reações é influenciada pela condutividade iônica da membrana e pela eficiência dos catalisadores, que ainda precisam ser otimizados para alcançar desempenho comparável ao dos PEM [98].

Apesar do potencial, os AEM enfrentam desafios significativos relacionados à estabilidade da membrana e à degradação dos materiais em condições operacionais. A degradação química da membrana em meio alcalino, especialmente em altas temperaturas e densidades de corrente, pode levar à perda de condutividade iônica e ao aumento da resistência do sistema [1]. Além disso, a eficiência dos catalisadores não nobres em altas densidades de corrente ainda é limitada, o que impacta a viabilidade econômica e



a escalabilidade da tecnologia [92]. Avanços recentes no desenvolvimento de membranas mais estáveis e catalisadores eficientes têm sido promissores, mas ainda são necessárias pesquisas para superar esses desafios e tornar os AEM competitivos em larga escala [[44]; [1]].

### 6. Análise de diversos eletrolisadores

A produção de hidrogênio verde tem ganhado destaque como uma das principais soluções para a descarbonização de setores industriais e energéticos.[47] Nesse cenário, os eletrolisadores desempenham um papel fundamental, pois são os dispositivos responsáveis por realizar a eletrólise da água, separando-a em hidrogênio e oxigênio por meio da aplicação de energia elétrica. No entanto, nem todos os eletrolisadores são iguais: existem diferentes tecnologias, cada uma com suas vantagens, desvantagens e aplicações específicas. Para entender melhor essas diferenças e identificar qual tecnologia é mais adequada para determinados cenários, é essencial realizar uma análise comparativa. A seguir, apresentamos uma tabela (Table1 e Table2) que detalha as características de diversos tipos de eletrolisadores, como os alcalinos (AEL), de membrana trocadora de prótons (PEM), de óxido sólido (SOEL) e de membrana trocadora de ânions (AEM). Essa comparação permitirá uma visão clara sobre eficiência, custos, escalabilidade e aplicações de cada tecnologia.

Parâmetro	Eletro.Alcalino	AEM
Eletrólito	Solução.alcalina	troca de ânions
Temperatura (°C)	60–80	50-80
Eficiência (%)	60–80	60-85
Corrente (A/cm <sup>2</sup> )	0,2–0,5	0,5–1,5
Material	Níquel	Material não nobre
Pressão (bar)	1–30	1–10
Vida útil (h)	60.000–90.000	10.000–50.000
Custo	Baixo	Médio
Vantagens	Baixo custo	Sem material nobre
Desafios	Baixa densidade	Tecnologia emergente

Table 1: Comparação de eletrolisadores alcalino e AEM.

A eletrólise alcalina (AWE) é uma tecnologia consolidada e amplamente utilizada para a produção de hidrogênio verde . O processo utiliza uma solução alcalina composta por hidróxido de potássio (KOH) ou hidróxido de sódio (NaOH), geralmente em concentrações de 20% a 30% [31]. Quando uma corrente elétrica é aplicada, a água (H<sub>2</sub>O) se decompõe em hidrogênio (H<sub>2</sub>) e oxigênio (O<sub>2</sub>). No cátodo, ocorre a redução da água, gerando hidrogênio (H<sub>2</sub>) e íons hidróxido (OH<sup>-</sup>), enquanto no ânodo, os íons hidróxido (OH<sup>-</sup>) são oxidados, liberando oxigênio (O<sub>2</sub>). [109].

Os eletrodos utilizados em sistemas de eletrólise alcalina são frequentemente fabricados com ligas de níquel, devido à sua acessibilidade e boa resistência à corrosão. Um diafragma poroso, composto por materiais de óxido cerâmico,

Parâmetro	PEM	SOEC
Eletrólito	Nafion	Óxido sólido
Temperatura (°C)	50–80	600–1000
Eficiência (%)	65–85	80–90
Corrente (A/cm <sup>2</sup> )	1,0–2,0	0,5–1,5
Material	Pt, Ir	Cátodos cerâmicos
Pressão (bar)	10–30	1–5
Vida útil (h)	20.000–60.000	10.000–40.000
Custo	Médio-Alto	Alto
Vantagens	Alta eficiência	Aproveitamento térmico
Desafios	Custo alto	Alta temperatura

Table 2: Comparação de eletrolisadores PEM e SOEC.

atua como separador entre o ânodo e o cátodo, isolando os gases formados em cada eletrodo [52]. Entre as vantagens dos eletrolisadores alcalinos, destacam-se a capacidade de operar a baixas temperaturas, os custos relativamente baixos e a possibilidade de aplicação em larga escala. No entanto, essa tecnologia apresenta desafios, como a corrosão dos eletrodos causada pela alta concentração do eletrólito, limitações nas densidades de corrente (geralmente inferiores a 400 mA cm<sup>2</sup>) e uma eficiência energética relativamente baixa. Além disso, embora o diafragma consiga separar os gases, ele não impede completamente a difusão de oxigênio para o compartimento do cátodo, o que compromete a eficiência geral do sistema [14].

#### 6.1. Eletrolise PMWE

A eletrólise com membrana de troca protônica (PEMWE) utiliza uma membrana polimérica condutora de prótons, como a Nafion segue a (Fig06), para produzir hidrogênio de alta pureza em temperaturas moderadas (70–90 °C) e ambiente ácido (pH baixo).[36] Contudo, a alta corrosividade do meio exige materiais resistentes, como coletores de corrente em titânio e catalisadores baseados em metais nobres (platina, irídio e rutênio) , cuja escassez e custo elevado limitam a viabilidade econômica da tecnologia[88]. Além disso, a PEMWE requer água ultra purificada, pois impurezas iônicas podem contaminar a membrana, bloquear sítios catalíticos e desencadear reações parasitárias (ex.: oxidação de cloretos), gerando subprodutos corrosivos que degradam os componentes. Pesquisas atuais buscam alternativas sustentáveis, como a redução do uso de metais do grupo da platina (PGM) e o desenvolvimento de membranas mais duráveis, visando equilibrar custos e desempenho para aplicações em escala industrial[49] Sua principal diferença em relação à eletrólise alcalina tradicional reside na operação em meio ácido, na dependência de materiais nobres e na maior eficiência/pureza do hidrogênio, enquanto sistemas alcalinos operam em meio básico com eletrodos de níquel e eletrólitos líquidos , tolerando água menos purificada, mas enfrentando desafios como menor densidade de corrente e degradação do eletrólito.

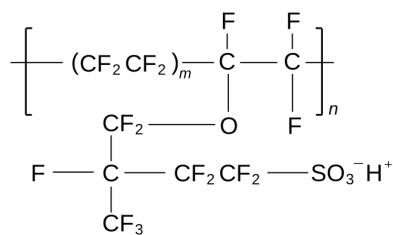


Figure 6: Formula estrutural do Nafion

## 6.2. Eletrólise AEMWE

A eletrólise da água por membrana de troca aniônica (AEMWE) é uma tecnologia emergente que combina as vantagens das tecnologias AWE e PEMWE, com foco em ambientes menos corrosivos e operação a temperaturas mais baixas (25–70°C). Ela utiliza soluções alcalinas diluídas, como baixas concentrações de KOH ou 1% de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/KHCO<sub>3</sub>, podendo utilizar também materiais de níquel e cobalto na composição dos seus eletrodos [67]. A principal diferença com relação ao modelo anterior é a utilização de uma membrana AEM. Sua principal função é o transporte seletivo de íons hidroxila do cátodo para o ânodo agindo como um eletrólito sólido [44], além disso atua como uma barreira para os gases e outros subprodutos das reações eletrocatalíticas de forma mais eficiente que o diafragma. A membrana é composta por moléculas organizadas em uma cadeia polimérica, modificada com grupos de troca aniônica, como sais de amônio quaternário.[80]. Seus principais requisitos são excelente condutividade do íon OH (pelo menos 100 mS cm<sup>-1</sup>), durabilidade alcalina decente e resistência térmica, baixa taxa de inflamação e características mecânicas excepcionais. Além disso, é essencial considerar um custo reduzido para viabilizar as aplicações práticas[109].

## 6.3. Aplicabilidade dos processos de produção de Hidrogênio verde

Há diversas tecnologias disponíveis para a produção de hidrogênio, cuja viabilidade e escolha do processo adequado dependem de vários fatores, incluindo a escala de produção, a disponibilidade da matéria-prima e a destinação final, seja para uso imediato ou armazenamento[28]. O hidrogênio verde pode ser aplicado para abastecer veículos automotores, enquanto num futuro próximo são esperadas aplicações que incluem geração de energia e aquecimento em setores residenciais e industriais [55], [20], [27], [72]. Utilizando diversos processos como as membranas eletrolíticas e processos de eletrólise alcalina.

## 6.4. Desafios da aplicabilidade dos eletrolisadores alcalinos

Os eletrolisadores alcalinos são amplamente utilizados na produção de hidrogênio verde devido à sua maturidade tecnológica e custo relativamente baixo em comparação com outras tecnologias, como a eletrólise por

membrana de troca de prótons (PEM)[117]. No entanto, sua aplicabilidade em larga escala ainda enfrenta desafios significativos que impactam sua eficiência e viabilidade econômica[72]. Um dos principais desafios está relacionado à eficiência energética do processo. Os eletrolisadores alcalinos operam com eletrólitos líquidos à base de hidróxido de potássio (KOH) ou hidróxido de sódio (NaOH), o que pode resultar em perdas energéticas devido à resistência iônica da solução eletrolítica[15]. Além disso, a necessidade de separação eficiente dos gases produzidos (hidrogênio e oxigênio) exige o uso de diafragmas porosos, que podem apresentar degradação ao longo do tempo, reduzindo a eficiência do sistema[13]. Outro fator limitante é a durabilidade dos materiais utilizados nos eletrodos e diafragmas também representa um desafio. A corrosão dos eletrodos e a degradação dos separadores podem comprometer a estabilidade operacional do sistema ao longo do tempo, exigindo manutenção frequente e substituição de componentes [10]. Pesquisas recentes têm se concentrado no desenvolvimento de novos materiais catalisadores e membranas mais resistentes para mitigar esses problemas e aumentar a vida útil dos eletrolisadores alcalinos [82]. Além dos desafios técnicos, a integração dos eletrolisadores alcalinos com fontes de energia renovável, como solar e eólica, apresenta dificuldades adicionais. A intermitência dessas fontes pode impactar a estabilidade do processo de eletrólise, uma vez que os eletrolisadores alcalinos não respondem rapidamente a variações na potência elétrica [11]. Isso exige o desenvolvimento de estratégias de controle e armazenamento de energia para garantir um fornecimento contínuo e eficiente de hidrogênio [118]. Por fim, a viabilidade econômica dos eletrolisadores alcalinos ainda depende de avanços tecnológicos que reduzam os custos de produção e aumentem sua eficiência. O desenvolvimento de novos materiais, melhorias nos processos de separação de gases e a otimização da integração com fontes renováveis são aspectos fundamentais para tornar essa tecnologia mais competitiva no cenário global da produção de hidrogênio verde [25].

## 7. Produção da Amônia verde

A amônia é um composto químico inorgânico essencial, amplamente reconhecido como base para a produção de fertilizantes. Além disso, ela desponta como uma potencial fonte de energia limpa e sustentável, com aplicações promissoras em combustíveis não poluentes. A capacidade global de produção de amônia foi de 240,38 milhões de toneladas métricas em 2023, que deve se expandir para quase 276,14 milhões de toneladas métricas até 2026 e 289,83 milhões de toneladas métricas até 2030 [78]. O primeiro processo de síntese de amônia é o Haber-Bosch e o segundo é o processo de síntese de amônia em estado sólido, Onde o nitrogênio e o hidrogênio é o principal meio de produção de amônia verde [111].

Além das preocupações ambientais, o processo de síntese Haber-Bosch é conhecido por sua complexidade e alta demanda energética, operando sob condições extremas de



pressão (100–200 atm) e temperatura (400–500 °C). Com o aumento contínuo da demanda global por amônia, projeta-se uma elevação significativa no consumo de combustíveis fósseis para sua produção, intensificando os desafios relacionados à sustentabilidade.[37] Três cenários futuros para a produção de amônia foram analisados: políticas declaradas, desenvolvimento sustentável e emissões líquidas zero até 2050, considerando tecnologias como pirólise, eletrólise, biomassa, gás e carvão com CCS e CCU [105].

## 8. Processos Eletroquímicos da Amônia verde

A amônia verde, além de se desenvolver como um insumo versátil na fabricação de produtos químicos, solventes e fertilizantes,[12] tem se tornado fundamental para produção energética do hidrogênio verde, atuando como um transportador eletrolítico. No entanto, a amônia verde enfrenta diversos desafios, sendo um deles a baixa reatividade, cinética lenta, emissões de NOx e toxicidade [12].

Os obstáculos atuais concentram-se na formulação estratégica de armazenamento e transporte energético, enfatizando a eficiência de custos. Isso ressalta a capacidade de geração de combustíveis líquidos de alta densidade (AR) de forma sustentável e econômica. [75], além disso, os processos da amônia verde requer condições adversas na produção como as altas temperaturas e pressões exigindo alto gasto energético [113] e para isso deve-se ser realizado uma análise de aumento de atividade utilizando a (NRR).

No que diz respeito a produção da amônia, o processo pode ser feito por meio da síntese de nitrogênio e hidrogênio no processo Haber-Bosch, em que são misturados na proporção de 3:1 e por conseguinte origina amônia a 450-600 °C e 100-250 °C bar, respectivamente. Ademais, o hidrogênio inserido na síntese de amônia advém de gás natural, carvão, dentre outros combustíveis fósseis[78]. Abaixo (fig 7) podemos analisar como a Amônia se comporta com determinada pressão Diversas alternativas, vêm sendo realizadas para

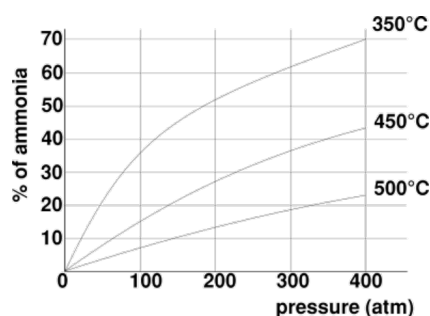


Figure 7: Diagrama de pressão e temperatura da amônia

obtenção de amônia de forma mais ecológica, entre eles:

Eletrólise para produção de amônia: Esse método utiliza a eletricidade para reduzir o nitrogênio, eliminando a necessidade de altas pressões e temperaturas como o processo de Haber-Bosch. Focando em catalisadores eficientes, em conjunto com hidrogênio verde[22].

Processos fotocatalíticos: Esse método utiliza a luz solar para ativar catalisadores que promovem a conversão de nitrogênio em amônia [22].

## 9. Alternativa ao processo Haber-Bosch

A amônia verde é uma importante solução para descarbonização industrial, porém o processo Haber-Bosch é um contribuidor crítico do processo porque consome 1-2% da energia mundial e representa 1% das emissões de carbono. [103] Considerando a atual emergência climática, é crucial procurar alternativas para substituir o processo Haber-Bosch, e essa solução é a reforma de metano a vapor [83], sendo a melhor técnica para produzir o H2 necessário para a reação subsequente de HB. Outras alternativas são utilizar eletrocatalise para reduzir o nitrogênio em condições de temperatura e pressão [12]. Dentre as diversas áreas biotecnológicas, a aplicação de processos enzimáticos de biocatálise tem aumentado desde 2012, tendo como principal vantagem o seu baixo consumo energético [35] o uso dessas enzimas, como as nitrogenases, são utilizados para fixação de nitrogênio e produzir amônia.

## 10. Desafio Cinético na produção de Amônia verde

A amônia verde enfrenta desafios, como a dissociação do Nitrogênio Molecular (N), conforme [104], devido à necessidade de altas temperaturas e catalisadores altamente eficientes no processo. Outro desafio é a alta competição com a evolução do hidrogênio (HER), pois ele compete diretamente com a redução de nitrogênio provocado pela amônia, o processo de eletrólise da água se torna, mais eficiente devido seu “baixo” custo[95].

### 10.1. Baixa eficiência dos catalisadores

Baixa eficiência dos catalisadores, os catalisadores tradicionais, não são eficientes para operar em baixa pressão e temperatura. Sendo necessário materiais mais ativos e seletivos, baseados em carbono[37]

### 10.2. Requisitos de energia para ativação do nitrogênio

Requisitos de energia para ativação do nitrogênio, mesmo com uso de tecnologias como plasma, fotocatalise e outros, ainda é um desafio fornecer essa energia de forma sustentável e eficiente. Assim como o problema do HB onde dificulta ainda mais a eficiência energética [37]

### 10.3. Estabilidade e Degradação dos materiais

Estabilidade e Degradação dos materiais, Novos materiais precisam ser desenvolvidos para suportar longos períodos de operação, para evitar a degradação com o tempo [85].

### 10.4. Limitações no transporte

Limitações no transporte, Necessidade de sistemas reacionais projetados para otimizar o transporte[77]

## 11. Aplicabilidade dos processos de produção da Amônia verde

### 11.1. Fertilizantes Nitrogenados

A amônia verde é uma matéria-prima fundamental para a produção de fertilizantes nitrogenados, como ureia e nitrato de amônio, essenciais para a agricultura em larga escala [12]. A síntese de fertilizantes a partir de amônia verde reduz a dependência de combustíveis fósseis, uma vez que a amônia convencional é produzida pelo processo de Haber-Bosch, que consome grandes quantidades de gás natural. Além disso, a amônia verde contribui para a redução das emissões de gases de efeito estufa no setor agrícola, promovendo práticas mais sustentáveis[107].

### 11.2. Combustível Limpo

A amônia verde pode ser queimada diretamente em motores adaptados ou usinas de energia para geração de eletricidade ou aquecimento, sem emitir CO durante o processo. [58] Essa característica a torna uma alternativa promissora para a descarbonização de setores intensivos em energia, como a indústria e o transporte marítimo. Além disso, a amônia verde pode ser utilizada em turbinas a gás e células a combustível, oferecendo flexibilidade para diferentes aplicações energéticas. [107] Estudos recentes também destacam seu potencial como substituto para combustíveis fósseis em usinas termelétricas, reduzindo significativamente as emissões de carbono[76].

### 11.3. Armazenamento de Energia

A amônia verde pode ser utilizada para armazenar energia renovável excedente, proveniente de fontes como solar e eólica, oferecendo uma solução eficiente para o desafio da intermitência dessas fontes. [12] A energia excedente é usada para produzir hidrogênio verde por meio da eletrólise da água, que, por sua vez, é convertido em amônia verde por meio do processo de síntese de amônia. Essa amônia pode ser armazenada e transportada com facilidade, sendo posteriormente convertida de volta em energia quando necessário. [64] Essa abordagem é particularmente relevante para regiões com alta disponibilidade de recursos renováveis, mas com limitações na infraestrutura de armazenamento de energia.[25]

### 11.4. Geração de Hidrogênio para Transporte

A amônia verde pode servir como fonte de hidrogênio para veículos movidos a células a combustível. O hidrogênio é liberado por meio da decomposição da amônia, tornando-se uma alternativa viável para o transporte sustentável. [18] A amônia é considerada um vetor de hidrogênio mais seguro e eficiente, pois pode ser armazenada e transportada em condições menos críticas do que o hidrogênio puro. Além disso, a infraestrutura existente para transporte e armazenamento de amônia pode ser adaptada para essa finalidade, reduzindo custos e acelerando a adoção dessa tecnologia. [5] Pesquisas recentes também exploram o uso

direto de amônia em células a combustível de óxido sólido (SOFC), eliminando a necessidade de decomposição prévia. [86]

### 11.5. Redução de Emissões na Indústria Química

A amônia verde pode substituir a amônia convencional em processos químicos, como a produção de ácido nítrico e outros compostos nitrogenados, reduzindo as emissões de carbono associadas a esses processos. [8] Essa substituição é particularmente relevante para setores que dependem fortemente de insumos químicos derivados de combustíveis fósseis.

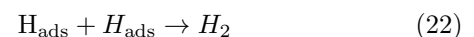
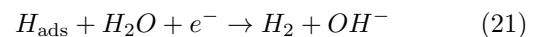
## 12. Fatores cinéticos na Eletrólise com membrana AEM

### 12.1. Eletrocatalisadores

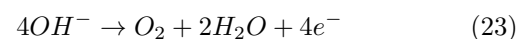
A eficiência dos eletrolisadores de membrana alcalina para eletrólise da água (AEMWE) depende criticamente da cinética das reações de evolução de hidrogênio (HER) e oxigênio (OER), ambas impactadas pelas limitações inerentes ao meio alcalino.[95] A HER, que ocorre no cátodo, é particularmente desafiadora, pois, diferentemente do meio ácido, onde há abundância de íons  $H^+$ , em solução alcalina a molécula de água deve ser previamente dissociada para disponibilizar hidrogênio, tornando essa etapa um desafio cinético.[26] A HER segue três etapas principais. A primeira e mais limitante é a etapa de Volmer, que envolve a dissociação da molécula de água:



A necessidade de quebrar a ligação H-O em meio alcalino eleva a energia de ativação da reação, tornando-a consideravelmente mais lenta do que em eletrólitos ácidos[102]. Após essa etapa, o hidrogênio adsorvido ( $H_{ads}$ ) pode seguir dois caminhos: a etapa de Heyrovsky, na qual um novo elétron e outra molécula de água participam da formação de  $H_2$ , ou a etapa de Tafel, na qual dois átomos de hidrogênio adsorvidos se combinam diretamente:



Os eletrocatalisadores convencionais para HER em meio alcalino são geralmente compostos por metais não nobres, como níquel (Ni) e cobalto (Co), que apresentam altas sobretensões devido à dificuldade de adsorção do hidrogênio e ao bloqueio de sítios ativos por íons  $OH^-$ . Embora a platina (Pt) seja mais eficiente, seu elevado custo e escassez inviabilizam seu uso em larga escala.[67] Por outro lado, a OER, que ocorre no ânodo, enfrenta desafios adicionais devido à complexidade da transferência de múltiplos elétrons e à instabilidade dos intermediários reacionais. A reação global da OER em meio alcalino é expressa como:



Essa reação ocorre por meio da oxidação sequencial de espécies intermediárias adsorvidas no eletrocatalisador, envolvendo inicialmente a formação de grupos M–OH, que posteriormente evoluem para M–O e M–OOH, levando à liberação do oxigênio molecular. Os catalisadores tradicionais para a OER incluem óxidos de irídio (IrO<sub>2</sub>) e rutênio (RuO<sub>2</sub>), que apresentam alta atividade, mas são baseados em metais raros. Como alternativa, catalisadores à base de níquel-ferro (Ni-Fe) vêm sendo amplamente estudados[53], oferecendo uma opção mais acessível, embora enfrentem desafios relacionados à condutividade elétrica e à estabilidade estrutural durante a operação prolongada.

### 12.2. Estrutura das membranas

Recentemente, avanços significativos foram feitos no desenvolvimento de materiais para membranas de troca aniônica (AEMs), como os baseados em amônio quaternário. Haeryang Lim et al. sintetizaram o PFPB-QA, um polímero de polifluoreno que se destacou pela resistência mecânica de 28 MPa, condutividade de 0,122 S/cm a 80 °C e excelente estabilidade química, mantendo 97% de sua condutividade após 30 dias em KOH 1M a 80 °C. Esse material alcançou uma densidade de corrente de 1,53 A/cm<sup>2</sup> a 2 V (70 °C) em eletrolisadores alcalinos.[62] C. Simari et al. desenvolveram AEMs de polissulfona quaternizada (qPSU), que, além de seu baixo custo e caráter ecológico, apresentaram eficiente separação de fases hidrofílicas e hidrofóbicas, permitindo uma densidade de corrente de 4,2 A/cm<sup>2</sup> a 2,2 V (90 °C).[97]. Min Suc Cha et al. sintetizaram membranas derivadas de poli(carbazol) quaternizado (QPC-TMA), que se destacaram pela alta durabilidade e condutividade, atingindo uma densidade de corrente de 3,5 A/cm<sup>2</sup> a 1,9 V em condições alcalinas sendo o primeiro relato que supera eletrolisadores de troca de prótons de melhor desempenho [16].

## 13. Avanços Tecnológicos e Pesquisa Emergentes para aumentar Eficiência do hidrogênio e amônia verde

Nos últimos anos, os avanços em tecnologias digitais, a redução de custos e a conectividade universal impulsionaram a transformação digital no setor de energia, especialmente nas redes elétricas. O investimento em tecnologias digitais para redes cresceu mais de 50% desde 2015 e, em 2023, deve representar 19% do investimento total nesse setor[4]. A inovação em tecnologias de energia limpa precisa acelerar para entrar no caminho certo com o Cenário de Emissões Líquidas Zero (NZE) até 2050 [41]. Um dos pilares dessa transformação é o uso de softwares avançados que otimizam processos, melhoram o desempenho e realizam cálculos complexos, essenciais para a transição energética. Nesse contexto, o **Aspen Plus** se destaca como uma ferramenta poderosa para simulação e análise de processos industriais, incluindo aqueles relacionados à energia limpa e eficiência energética[2]. Outra tecnologia de software que

viabiliza o processo de análise de materiais e catalisadores é o **Materials Studio** que é um software da Dassault Systèmes usado para modelagem e simulação computacional de materiais. Ele é amplamente utilizado em áreas como química, ciência dos materiais, nanotecnologia e engenharia para prever propriedades e comportamentos de materiais em nível atômico e molecular[3]. Dessa forma, essas ferramentas se destacam sendo essencial para a análise e desenvolvimento de novos materiais e catalisadores, permitindo a compreensão detalhada de suas propriedades em nível molecular. Sua aplicação em diversas áreas da ciência e engenharia contribui significativamente para avanços tecnológicos, otimizando processos e impulsionando inovações no campo da química e nanotecnologia.

Outra abordagem relevante para a análise de dados é a aplicação de técnicas de clustering, como o algoritmo K-Means, que possibilita uma avaliação detalhada e segmentada da produção de hidrogênio verde em escala global, bem como de suas aplicações e finalidades. Esses métodos são especialmente eficazes para identificar padrões, agrupamentos e tendências nos dados[38][9][84], contribuindo para uma compreensão mais aprofundada das dinâmicas de produção e utilização do hidrogênio verde. Nesse trabalho, foi desenvolvido um modelo de clustering com base em dados provenientes do dataset da Agência Internacional de Energia (IEA) e do Programa Nacional do Hidrogênio (PNH2). Na figura 8, é possível observar um exemplo de clustering aplicado a esse contexto, demonstrando como essa técnica pode contribuir para uma análise mais estruturada e informativa. A análise de clustering identifica os

Clusters Identificados pelo KMeans (Capacidade de produção vs Produção T/ano)

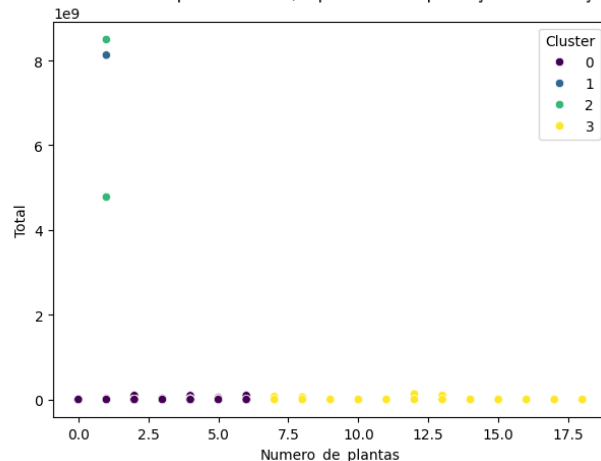


Figure 8: Diagrama de Clustering KMeans (capacidade de produção vs total)

clusters com maior capacidade de produção de hidrogênio verde, destacando-se os clusters 1 e 2. Na tabela abaixo, observam-se os países com maior produção e suas respectivas finalidades, permitindo uma compreensão clara das lideranças globais e dos usos predominantes desse recurso.



- [14] CARMO, M., FRITZ, D. L., MERGEL, J., AND STOLTEN, D. A comprehensive review on pem water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 12 (2013), 4901–4934.
- [15] CARMO, M., FRITZ, D. L., MERGEL, J., AND STOLTEN, D. A comprehensive review on pem water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 12 (2013), 4901–4934.
- [16] CHA, M. S., PARK, J. E., KIM, S., HAN, S.-H., SHIN, S.-H., YANG, S. H., KIM, T.-H., YU, D. M., SO, S., HONG, Y. T., YOON, S. J., OH, S.-G., KANG, S. Y., KIM, O.-H., PARK, H. S., BAE, B., SUNG, Y.-E., CHO, Y.-H., AND LEE, J. Y. Poly(carbazole)-based anion-conducting materials with high performance and durability for energy conversion devices. *Energy Environ. Sci.* 13 (2020), 3633–3645.
- [17] CHANG, J., ZANG, S., LI, J., WU, D., LIAN, Z., XU, F., JIANG, K., AND GAO, Z. Nitrogen-doped porous carbon encapsulated nickel iron alloy nanoparticles, one-step conversion synthesis for application as bifunctional catalyst for water electrolysis. *Electrochimica Acta* 389 (2021), 138785.
- [18] CHATTERJEE, S., PARSAPUR, R. K., AND HUANG, K.-W. Limitations of ammonia as a hydrogen energy carrier for the transportation sector. *ACS Energy Letters* 6, 12 (2021), 4390–4394.
- [19] CHEN, H., ZHANG, Y., XIN, Y., LI, Q., ZHANG, Z., JIANG, Z., MA, Y., ZHOU, H., AND ZHANG, J. Enhanced nox conversion by coupling nox storage-reduction with co adsorption-oxidation over the combined pdk/mgalo and pd/mgalo catalysts. *Catalysis Today* 258 (2015), 416–423. Selected contributions in the field of heterogeneous catalysis and photocatalysis that were presented at the 8th International Conference on Environmental Catalysis (ICEC 2014).
- [20] CHEN, H. L., LEE, H. M., CHEN, S. H., CHAO, Y., AND CHANG, M. B. Review of plasma catalysis on hydrocarbon reforming for hydrogen production—interaction, integration, and prospects. *Applied Catalysis B: Environmental* 85, 1 (2008), 1–9.
- [21] CHI, J., AND YU, H. Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production. *Chinese Journal of Catalysis* 39, 3 (2018), 390–394.
- [22] COLLIN SMITH, ALFRED K. HILL, B. T.-M. Current and future role of haber–bosch ammonia in a carbon-free energy landscape. *Energy Environ.* 13 (2020), 331–344.
- [23] DAVID, M., OCAMPO-MARTÍNEZ, C., AND SÁNCHEZ-PEÑA, R. Advances in alkaline water electrolyzers: A review. *Journal of Energy Storage* 23 (2019), 392–403.
- [24] DE SILVA, Y. S. K., MIDDLETON, P. H., AND KOLHE, M. L. Performance comparison of mono-polar and bi-polar configurations of alkaline electrolysis stack through 3-d modelling and experimental fabrication. *Renewable Energy* 149 (2020), 760–772.
- [25] DHABI, A. Innovation outlook: Renewable ammonia. *International Renewable Energy Agency* (2022).
- [26] DURST, J., SIEBEL, A., SIMON, C., HASCHÉ, F., HERRANZ, J., AND GASTEIGER, H. A. New insights into the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reaction mechanism. *Energy Environ. Sci.* 7 (2014), 2255–2260.
- [27] ERSÖZ, A. Investigation of hydrocarbon reforming processes for micro-cogeneration systems. *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 23 (2008), 7084–7094.
- [28] FATSIKOSTAS, A. N., KONDARIDES, D., AND VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. *Catalysis Today* 75, 1 (2002), 145–155. Environmental Catalysis: a step forward.
- [29] FU, K., LI, X., SUN, K., YANG, H., GONG, L., AND TAN, P. Tuning the electrochemical performance of graphite electrodes in lithium-ion batteries: Thermodynamics versus kinetics. *Journal of Power Sources* 606 (2024), 234568.
- [30] FURUYA, N., AND MOTOO, S. The electrochemical behavior of ad-atoms and their effect on hydrogen evolution: Part ii. arsenic ad-atoms on platinum. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 78, 2 (1977), 243–256.
- [31] GANLEY, J. C. High temperature and pressure alkaline electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 9 (2009), 3604–3611.
- [32] GENOVESE, M., AND FRAGIACOMO, P. Parametric technical-economic investigation of a pressurized hydrogen electrolyzer unit coupled with a storage compression system. *Renewable Energy* 180 (2021), 502–515.
- [33] GENÇER E, BURNISKE GR, D. O. T. W. A. R. D. W. E. G. M. M. C. N. Sustainable production of ammonia fertilizers from. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 14 (2020), 725–733.
- [34] GHOREISHIAN, S. M., SHARIATI, K., HUH, Y. S., AND LAUTERBACH, J. Recent advances in ammonia synthesis over ruthenium single-atom-embedded catalysts: A focused review. *Chemical Engineering Journal* 467 (2023), 143533.
- [35] GONÇALVES, C. D. C. S., AND MARSAIOLI, A. J. Fatos e tendências da biocatálise. *Química Nova* 36, 10 (2013), 1587–1590.
- [36] GRIGORIEV, S., POREMBSKY, V., AND FATEEV, V. Pure hydrogen production by pem electrolysis for hydrogen energy. *International Journal of Hydrogen Energy* 31, 2 (2006), 171–175. HTM 2004.
- [37] GUJARATHI, A. M., PATEL, S. P., AND SIYABI, B. A. Insight into evolutionary optimization approach of batch and fed-batch fermenters for lactic acid production. *Digital Chemical Engineering* 8 (2023), 100105.
- [38] HALKIDI, M., B. Y., AND VAZIRGIANNIS, M. On clustering validation techniques. *Journal of Intelligent Information Systems* 17 (2001), 107–145.
- [39] H. DAMON MATTHEWS, NATHAN P. GILLET, P. A. K. Z. The proportionality of global warming to cumulative carbon emissions. *Nature* 459 (2009), 829–832.
- [40] HOLLADAY, J., HU, J., KING, D., AND WANG, Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today* 139, 4 (2009), 244–260. Hydrogen Production - Selected papers from the Hydrogen Production Symposium at the American Chemical Society 234th National Meeting Exposition, August 19–23, 2007, Boston, MA, USA.
- [41] INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY (IRENA). Hydrogen, 2023. Acessado em: 10 out. 2023.
- [42] ISHAQ, H., AND CRAWFORD, C. Review of ammonia production and utilization: Enabling clean energy transition and net-zero climate targets. *Energy Conversion and Management* 300 (2024), 117869.
- [43] JIXIN YAN, FENGHUI YE, Q. D. X. M. Z. F. L. D. C. H. Recent progress in carbon-based electrochemical catalysts: From structure design to potential applications. *Nano Research Energy* 2 (2023).
- [44] JOHN R. VARCOE, PLAMEN ATANASSOV, D. R. D. A. M. H. M. A. H. P. A. K. A. R. K. W. E. M. K. N. K. S. T. X., AND ZHUANGL, L. Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems. *Energy Environmental Science* 7 (2014), 3135–3191.
- [45] JOSEPH SEKHAR, S., SAID AHMED AL-SHAHRI, A., GLIVIN, G., LE, T., AND MATHIMANI, T. A critical review of the state-of-the-art green ammonia production technologies- mechanism, advancement, challenges, and future potential. *Fuel* 358 (2024), 130307.
- [46] JU, H., YOON, D., BONG, S., AND LEE, J. Challenge and opportunity in scaling-up hydrogen production via electrochemical ammonia electrolysis process. *Current Opinion in Electrochemistry* 49 (2025), 101609.
- [47] KALEEM, A., ZAMAN, A., AND RAJAKARUNA, S. Hydrogen at home: The current and future landscape of green hydrogen in residential settings. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 72 (2024), 104058.
- [48] KAMARUZAMAN, N. A., WAN MOHAMED ZIN, W. M. K., KAMARUDIN, K. H., SALEH, N. M., AND YUSOFF, F. Recent advances in transition metals- based materials as electrocatalysts for water splitting. *International Journal of Electrochemical Science* 18, 7 (2023), 100187.
- [49] KAMOGAWA, M. Y., AND MIRANDA, J. C. Uso de hardware de código fonte aberto "arduino" para acionamento de dispositivo solenoide em sistemas de análises em fluxo. *Química Nova* 36, 8 (2013), 1232–1235.



- [50] KANG, Z., LIU, B., SHE, X., LIU, W., HUANG, J., AND WANG, K. Parametric analysis of a modified ammonia-hydrogen-electricity cogeneration system. *International Journal of Hydrogen Energy* 56 (2024), 219–231.
- [51] KIM, H., HONG, S., KIM, H., JUN, Y., KIM, S. Y., AND AHN, S. H. Recent progress in pt-based electrocatalysts for ammonia oxidation reaction. *Applied Materials Today* 29 (2022), 101640.
- [52] KJARTANSDÓTTIR, C. K., NIELSEN, L. P., AND MØLLER, P. Development of durable and efficient electrodes for large-scale alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 20 (2013), 8221–8231.
- [53] KLAUS, S., LOUIE, M. W., TROTOCHAUD, L., AND BELL, A. T. Role of catalyst preparation on the electrocatalytic activity of ni<sub>1-x</sub>fe<sub>x</sub>oooh for the oxygen evolution reaction. *The Journal of Physical Chemistry C* 119, 32 (2015), 18303–18316.
- [54] KOO, K. Y., IM, H. B., SONG, D., AND JUNG, U. Ammonia decomposition over ru-coated metal-structured catalysts for co-free hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 52 (2024), 534–545.
- [55] KOTHARI, R., BUDDHI, D., AND SAWHNEY, R. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12, 2 (2008), 553–563.
- [56] LEE, S., PARK, Y., LIM, H., SON, S., CHO, Y., PARK, J. B., CHO, H.-S., JANG, A.-R., AND LEE, Y.-W. Bimetallic metal organic framework-derived co<sub>9</sub>s<sub>8</sub>-mo<sub>2</sub> nanohybrids as an efficient dual functional electrocatalyst towards the hydrogen and oxygen evolution reactions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 130 (2024), 317–323.
- [57] LI, D., JIANG, S.-C., XIE, J.-F., ZHANG, J., ZHENG, Y.-L., ZHAO, Q.-B., AND YU, H.-Q. Boosting seawater denitrification in an electrochemical flow cell. *Water Research* 266 (2024), 122384.
- [58] LI, J., LAI, S., CHEN, D., WU, R., KOBAYASHI, N., DENG, L., AND HUANG, H. A review on combustion characteristics of ammonia as a carbon-free fuel. *Frontiers in Energy Research* 9 (2021).
- [59] LIANG, T., CHEN, M., TAN, J., JING, Y., LV, L., AND YANG, W. Large-scale off-grid wind power hydrogen production multi-tank combination operation law and scheduling strategy taking into account alkaline electrolyzer characteristics. *Renewable Energy* 232 (2024), 121122.
- [60] LIANG, X., AND WU, C.-M. L. Metal-free two-dimensional phosphorus carbide as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction comparable to platinum. *Nano Energy* 71 (2020), 104603.
- [61] LIFENG DU, YANMEI YANG, S. X. Y. Z. L. L. S. L. Z. M. L. Y. C. Spatial feasibility prediction of green hydrogen scale-up in china under decarbonization policies: Based on improved diffusion model. *International Journal of Hydrogen Energy* 93 (2024), 770–787.
- [62] LIM, H., JEONG, I., CHOI, J., SHIN, G., KIM, J., KIM, T.-H., AND PARK, T. Anion exchange membranes and ionomer properties of a polyfluorene-based polymer with alkyl spacers for water electrolysis. *Applied Surface Science* 610 (2023), 155601.
- [63] M. ZENG, Y. L. Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A* 3 (2015), 14942–14962.
- [64] MACFARLANE, D. R., CHEREPANOV, P. V., CHOI, J., SURYANTO, B. H., HODGETTS, R. Y., BAKKER, J. M., FERRERO VALLANA, F. M., AND SIMONOV, A. N. A roadmap to the ammonia economy. *Joule* 4, 6 (2020), 1186–1205.
- [65] MATHEUS T. DE GROOT, JOOST KRAAKMAN, R. L. G. B. optimal operating parameters for advanced alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 47 (2022), 34773–34783.
- [66] MILES, M., KLAUS, E., GUNN, B., LOCKER, J., SERAFIN, W., AND SRINIVASAN, S. The oxygen evolution reaction on platinum, iridium, ruthenium and their alloys at 80°C in acid solutions. *Electrochimica Acta* 23, 6 (1978), 521–526.
- [67] MILLER, H. A., BOUZEK, K., HNAT, J., LOOS, S., BERNÄCKER, C. I., WEISSGÄRBER, T., RÖNTZSCH, L., AND MEIER-HAACK, J. Green hydrogen from anion exchange membrane water electrolysis: a review of recent developments in critical materials and operating conditions. *Sustainable Energy Fuels* 4 (2020), 2114–2133.
- [68] MORLANÉS, N., KATIKANENI, S. P., PAGLIERI, S. N., HARALE, A., SOLAMI, B., SARATHY, S. M., AND GASCON, J. A technological roadmap to the ammonia energy economy: Current state and missing technologies. *Chemical Engineering Journal* 408 (2021), 127310.
- [69] MUHAMMAD ASIF, SYEDA SIDRA BIBI, S. A. M. I. M. S. H. H. Z. M. K. K. J. K. Recent advances in green hydrogen production, storage and commercial-scale use via catalytic ammonia cracking. *Chemical Engineering Journal* 473 (2023).
- [70] MUHAMMAD ASIF NAWAZ, RUBÉN BLAY-ROGER, M. S. F. M. J.-A. B. M. L. F. B. T. R.-R., AND ODRIÓZOLA, J. A. Enroute to the carbon-neutrality goals via the targeted development of ammonia as a potential nitrogen-based energy carrier. *ACS Catalysis* 13 (2023), 14415–14453.
- [71] NECHACHE, A., AND HODY, S. Alternative and innovative solid oxide electrolysis cell materials: A short review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 149 (2021), 111322.
- [72] NIKOLAIDIS, P., AND POULLIKKAS, A. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 67 (2017), 597–611.
- [73] NING, M., WANG, Y., WU, L., ZHANG, F., YUAN, C., SONG, S., YU, L., WANG, D., CHEN, S., AND REN, Z. Rational self-supported electrode design with optimized ion migration and gas diffusion for efficient anion exchange membrane water electrolyzer. *Materials Today Physics* 50 (2025), 101611.
- [74] OJELADE, O. A., ZAMAN, S. F., AND NI, B.-J. Green ammonia production technologies: A review of practical progress. *Journal of Environmental Management* 342 (2023), 118348.
- [75] OLABI, A., ABDELKAREEM, M. A., AL-MURISI, M., SHEHATA, N., ALAMI, A. H., RADWAN, A., WILBERFORCE, T., CHAE, K.-J., AND SAYED, E. T. Recent progress in green ammonia: Production, applications, assessment; barriers, and its role in achieving the sustainable development goals. *Energy Conversion and Management* 277 (2023), 116594.
- [76] ONG, C. W., CHANG, N., TSAI, M.-L., AND CHEN, C.-L. Decarbonizing the energy supply chain: Ammonia as an energy carrier for renewable power systems. *Fuel* 360 (2024), 130627.
- [77] OUYANG, L., LIANG, J., LUO, Y., ZHENG, D., SUN, S., LIU, Q., HAMDY, M. S., SUN, X., AND YING, B. Recent advances in electrocatalytic ammonia synthesis. *Chinese Journal of Catalysis* 50 (2023), 6–44.
- [78] PATEL, S. P., GUJARATHI, A. M., AND VANZARA, P. B. Process development and optimization of sustainable and integrated large scale ammonia production process using water electrolysis based green hydrogen: Investigating process, energy, economic environmental perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy* 93 (2024), 482–498.
- [79] PETRII, O. A., NAZMUTDINOV, R. R., BRONSTEIN, M. D., AND TSIRLINA, G. A. Life of the tafel equation: Current understanding and prospects for the second century. *Electrochimica Acta* 52, 11 (2007), 3493–3504.
- [80] PHAM, T. H., OLSSON, J. S., AND JANNASCH, P. Poly(arylene alkylene)s with pendant n-spirocyclic quaternary ammonium cations for anion exchange membranes. *J. Mater. Chem. A* 6 (2018), 16537–16547.
- [81] PHAN, L. V., NGUYEN-DINH, N. P., NGUYEN, K. M., AND NGUYEN-DUC, T. Advanced frequency control schemes and technical analysis for large-scale pem and alkaline electrolyzer plants in renewable-based power systems. *International Journal of Hydrogen Energy* 89 (2024), 1354–1367.
- [82] PINES, G., OH, E. J., BASSALO, M. C., CHOUDHURY, A., GARST, A. D., FANKHAUSER, R. G., ECKERT, C. A., AND GILL, R. T. Genomic deoxyxylulose phosphate reductoisomerase (dxr) mutations conferring resistance to the antimalarial drug fosmidomycin in e. coli. *ACS Synthetic Biology* 7, 12 (2018),

2824–2832.

- [83] PROOST, J. Critical assessment of the production scale required for fossil parity of green electrolytic hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* 45, 35 (2020), 17067–17075.
- [84] QU, F., SHI, Y., YANG, Y., HU, Y., AND LIU, Y. Coordinate descent k-means algorithm based on split-merge. *Computers, Materials and Continua* 81, 3 (2024), 4875–4893.
- [85] RAN, M., AND ZHANG, G. Electrocatalytic reduction of nitrate for ammonia production – rational design of highly active catalysts. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 12, 6 (2024), 114554.
- [86] RATHORE, S. S., BISWAS, S., FINI, D., KULKARNI, A. P., AND GIDDEY, S. Direct ammonia solid-oxide fuel cells: A review of progress and prospects. *International Journal of Hydrogen Energy* 46, 71 (2021), 35365–35384.
- [87] ROSSMEISL, J., LOGADOTTIR, A., AND NØRSKOV, J. Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces. *Chemical Physics* 319, 1 (2005), 178–184. Molecular Charge Transfer in Condensed Media - from Physics and Chemistry to Biology and Nano-engineering in honour of Alexander M. Kuznetsov on his 65th birthday.
- [88] ROSSMEISL, J., QU, Z.-W., ZHU, H., KROES, G.-J., AND NØRSKOV, J. Electrolysis of water on oxide surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 607, 1 (2007), 83–89. Theoretical and Computational Electrochemistry.
- [89] RUUSKANEN, V., KOPONEN, J., SILLANPÄÄ, T., HUOMAN, K., KOSONEN, A., NIEMELÄ, M., AND AHOLA, J. Design and implementation of a power-hardware-in-loop simulator for water electrolysis emulation. *Renewable Energy* 119 (2018), 106–115.
- [90] S. ANANTHARAJ, S. R. EDE, K. K. S. S. K. S. P. E. K. E. S. K. Precision and correctness in the evaluation of electrocatalytic water splitting: revisiting activity parameters with a critical assessment. *Energy Environmental Science* (2018).
- [91] SANDSTEDE, G., WURSTER, REINHOLD, R. E., BOCKRIS, J. O., AND CONWAY, B. E. Water electrolysis and solar hydrogen demonstration projects, 1995.
- [92] SANTORO, C., ARBIZZANI, C., ERABLE, B., AND IEROPOULOS, I. Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. a review. *Journal of Power Sources* 356 (2017), 225–244.
- [93] SARANGI, P. K., SRIVASTAVA, R. K., GITANJALI, J., SATHIYAN, G., VENKATESAN, G., AND KANDASAMY, S. Exploring cutting-edge advances in green ammonia production and storage technologies. *Fuel* 371 (2024), 131863.
- [94] SCHMIDT, O., GAMBHIR, A., STAFFELL, I., HAWKES, A., NELSON, J., AND FEW, S. Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study. *International Journal of Hydrogen Energy* 42, 52 (2017), 30470–30492.
- [95] SHENG, W., GASTEIGER, H. A., AND SHAO-HORN, Y. Hydrogen oxidation and evolution reaction kinetics on platinum: Acid vs alkaline electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society* 157, 11 (sep 2010), B1529.
- [96] SHENGBIAO WANG, BOLUN CHEN, H. C. S. G. J. W. Q. F. T. M. Simultaneous image deblurring and inpainting via convolutional sparse coding. *Nano Convergence* (2021).
- [97] SIMARI, C., UR REHMAN, M., CAPRI, A., GATTO, I., BAGLIO, V., AND NICOTERA, I. High-performance anion exchange membrane water electrolysis by polysulfone grafted with tetramethyl ammonium functionalities. *Materials Today Sustainability* 21 (2023), 100297.
- [98] SLADE, R. C., AND VARCOE, J. R. Investigations of conductivity in fep-based radiation-grafted alkaline anion-exchange membranes. *Solid State Ionics* 176, 5 (2005), 585–597.
- [99] SMOLINKA, T., BERGMANN, H., GARCHE, J., AND KUSNEZOFF, M. Chapter 4 - the history of water electrolysis from its beginnings to the present, 2022.
- [100] SNEHASISH DASH, ARJUN SINGH K, J. S. V. H. W. D. E. D. S. K. S. S. K. N. Advances in green hydrogen production through alkaline water electrolysis: A comprehensive review. *International Journal of Hydrogen Energy* 83 (2024), 614–629.
- [101] S.R. SINSEL, R.L. RIEMKE, V. H. Challenges and solution technologies for the integration of variable renewable energy sources da review. *Renew.Energy* (2020).
- [102] STRMCNIK, D., LOPES, P. P., GENORIO, B., STAMENKOVIC, V. R., AND MARKOVIC, N. M. Design principles for hydrogen evolution reaction catalyst materials. *Nano Energy* 29 (2016), 29–36. Electrocatalysis.
- [103] SURYANTO, B.H.R., D. H. W. D. Challenges and prospects in the catalysis of electroreduction of nitrogen to ammonia. *nature catalysis* (2019), 290–296.
- [104] SUTHERLAND, R. D. Performance of different proton exchange membrane water electrolyser components. *Engineering* (2012).
- [105] TAUANOV, Z., SHAH, D., INGLEZAKIS, V., AND JAMWAL, P. K. Hydrothermal synthesis of zeolite production from coal fly ash: A heuristic approach and its optimization for system identification of conversion. *Journal of Cleaner Production* 182 (2018), 616–623.
- [106] TILAK, B.V., L. P. C. J. S. S. Electrolytic production of hydrogen. *Comprehensive Treatise of Electrochemistry* 2 (1981), 1–104.
- [107] VALERA-MEDINA, A., XIAO, H., OWEN-JONES, M., DAVID, W., AND BOWEN, P. Ammonia for power. *Progress in Energy and Combustion Science* 69 (2018), 63–102.
- [108] VINCENT, I., AND BESSARABOV, D. Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81 (2018), 1690–1704.
- [109] VINODH, R., KALANUR, S. S., NATARAJAN, S. K., AND POLLET, B. G. Recent advancements of polymeric membranes in anion exchange membrane water electrolyzer (aemwe): A critical review. *Polymers* 15, 9 (2023).
- [110] WALTER, M. G., WARREN, E. L., MCKONE, J. R., BOETTCHER, S. W., MI, Q., SANTORI, E. A., AND LEWIS, N. S. Correction to solar water splitting cells. *Chemical Reviews* 111, 9 (2011), 5815–5815.
- [111] WANG, L., XIA, M., WANG, H., HUANG, K., QIAN, C., MARAVELIAS, C. T., AND OZIN, G. A. Greening ammonia toward the solar ammonia refinery. *Joule* 2, 6 (2018), 1055–1074.
- [112] WU, H., H. Q. S. Y. E. A. Electrocatalytic water splitting: Mechanism and electrocatalyst design. *Nano Research* 16 (2023), 9142–9157.
- [113] WU, L., JI, Y., DAI, D., CHEN, T., YANG, D., LIU, Y., AND WANG, Z. Exceptional size-dependent activity enhancement in the catalytic electroreduction of n2 over mo nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy* 45, 56 (2020), 31841–31848.
- [114] XU, H., MA, J., XUE, F., LI, X., LI, H., WANG, W., ZHONG, Y., ZHAO, J., AND ZHANG, Y. Optimization control strategy for photovoltaic/hydrogen system efficiency considering the startup process of alkaline electrolyzers. *International Journal of Hydrogen Energy* 106 (2025), 65–79.
- [115] YANG, H., HUANG, X., LIU, Z., LIN, X., CHEN, Q., LI, J., ZHANG, C., PENG KAN, Z., QUN TIAN, Z., AND KANG SHEN, P. Rhombic dodecahedron nanoframes of ptircu with high-index faceted hyperbranched nanodendrites for efficient electrochemical ammonia oxidation via preferred nhx dimerization pathways. *Journal of Colloid and Interface Science* 652 (2023), 1764–1774.
- [116] YOSHIDA, S., TAKATSUJI, Y., AND HARUYAMA, T. Green ammonia synthesis technology that does not require h2 gas: Reaction technology and prospects for ammonia synthesis using h2o as a direct hydrogen source. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 50 (2024), 100980.
- [117] ZENG, K., AND ZHANG, D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science* 36, 3 (2010), 307–326.
- [118] ZHANG, Y., MA, D., LEI, Y., ZHU, T., HU, J., TANG, Y., CHEN, Z., HUANG, J., LAI, Y., AND LIN, Z. Markedly enhanced hydrogen production in wastewater via ammonia-mediated metal oxyhydroxides active sites on bifunctional electrocatalysts. *Nano Energy* 117 (2023), 108896.
- [119] ZHAO, Q., MAO, Q., ZHOU, Y., WEI, J., LIU, X., YANG, J., LUO, L., ZHANG, J., CHEN, H., CHEN, H., AND TANG, L. Metal-



free carbon materials-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation processes: A review on heterogeneous catalysts and applications. *Chemosphere* 189 (2017), 224–238.

- [120] ZHAO, W., QUIST-JENSEN, C. A., ZHONG, Z., LI, N., ARAYA, S. S., ALI, A., AND LISO, V. Membrane distillation for producing ultra-pure water for pem electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 99 (2025), 232–240.
- [121] ZHAO, Y., ZHU, Z., TANG, S., GUO, Y., AND SUN, H. Electrolyzer array alternate control strategy considering wind power prediction. *Energy Reports* 8 (2022), 223–232. 2022 The 5th International Conference on Electrical Engineering and Green Energy.
- [122] ZONG, S., ZHAO, X., JEWELL, L. L., ZHANG, Y., AND LIU, X. Advances and challenges with soec high temperature co-electrolysis of co<sub>2</sub>/h<sub>2</sub>o: Materials development and technological design. *Carbon Capture Science Technology* 12 (2024), 100234.