

Drielly Cristina de Oliveira

Estudo das reações de eletro-oxidação de hidrazina e íons borohidreto em eletrocatalisadores de níquel e cobalto em eletrólito alcalino

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Fabio Henrique Barros de Lima

São Carlos

2016

DEDICATÓRIA

Aos meus pais André e Cristina e aos meus avós maternos João (*in memoriam*) e Maria Aparecida que, dignamente, mostraram-me o caminho da honestidade e da persistência. Serei eternamente grata pelo apoio incondicional que vocês me deram ao longo da minha trajetória acadêmica.



AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me abençoado com muita saúde durante esta jornada.

A minha família, por todo carinho e incentivos, especialmente ao meus pais, que dedicaram inúmeros esforços para me oferecer uma educação de qualidade. Durante esses onze anos de vida acadêmica, em todos os dias, sem exceção, nunca deixei de pensar em vocês.

Ao Nyccolas, meu fiel companheiro ao longo desses quatro anos. Eu poderia escrever um livro sobre todas as aventuras e momentos incríveis que vivemos juntos. É impossível expressar, em palavras, o meu profundo agradecimento por tudo o que você fez por mim.

A minha família de Sorocaba, em especial, ao meu cunhado Vinicius que ajudou com a correção ortográfica da tese.

À Silvinha, minha amiga de infância, por ser tão especial na minha vida. Você é uma joia rara.

Ao Prof. Fabio H. B. de Lima pela orientação, pela presença e principalmente por todos os ensinamentos ao longo desses 6 anos de orientação.

Ao meu supervisor do estágio de doutorado no exterior, Marian Chatenet e a toda sua equipe do *Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces*, em Grenoble, França, pela atenção e colaboração com o meu trabalho.

A todos do grupo de Eletroquímica pelo companheirismo e colaboração. Em especial, aos técnicos Mauro, Jonas e Valdecir.

Ao Instituto de Química de São Carlos pela oportunidade de desenvolver meu projeto de doutorado, fornecendo todos os recursos necessários para a conclusão do trabalho.



À Capes pelo auxílio financeiro nos primeiros cinco meses do doutorado e à FAPESP pela bolsa concedida nos meses restantes.

À FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro fornecido ao grupo de Eletroquímica.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.



EPÍGRAFE

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos.”

Isaac Newton

RESUMO

Compostos com alto conteúdo de hidrogênio, tais como hidrazina (N_2H_4) e íons borohidreto (BH_4^-), apresentam grande potencialidade como combustíveis em células a combustível ou em reformadores eletroquímicos para a geração de hidrogênio, uma vez que apresentam alta densidade de energia. Além disso, as reações de eletro-oxidação dessas espécies podem ser catalisadas por metais não nobres como Ni e Co, em eletrólito alcalino. Dessa forma, este projeto de pesquisa teve como objetivo a síntese e a investigação da atividade eletrocatalítica de eletrocatalisadores formados por nanopartículas de níquel e cobalto e por níquel em combinação com outro metal também ativo, como a platina, representados genericamente por NiO/C, Co_3O_4/C NiO-Pt/C, para a eletro-oxidação de hidrazina e de íons borohidreto. Os resultados eletroquímicos mostraram maiores atividades eletrocatalíticas, tanto para a eletro-oxidação de hidrazina quanto para íons borohidreto, para Co_3O_4/C em relação ao NiO/C, mas evidenciaram maior estabilidade para NiO/C. Tanto para NiO/C como para NiO-Pt/C, os experimentos mostraram que, em potenciais logo acima do de circuito aberto, a atividade eletrocatalítica origina-se da coexistência de espécies de Ni^0 ou Pt^0 e Ni-OH superficiais, onde a reação de eletro-oxidação de hidrazina é catalisada com efeito sinérgico bifuncional relacionado ao acoplamento de Ni-H ou Pt-H, gerado pela adsorção dissociativa de hidrazina (ou borohidreto), e Ni-OH, gerado pela descarga de OH^- em baixos potenciais. Em altos sobrepotenciais, as correntes faradaicas aumentam significativamente e, para as duas reações, é proposto um mecanismo de mediação de elétrons, no qual a hidrazina ou os íons borohidreto reduzem quimicamente o óxido de níquel ou de cobalto, com a geração de produtos destes combustíveis, e isto é seguido pela eletro-oxidação do metal, induzido pelo alto potencial do eletrodo, fechando o ciclo de mediação. Resultados de experimentos de DEMS *online* (*Differential Electrochemical Mass Spectrometry*), tanto para NiO/C ou Co_3O_4/C , quanto para NiO-Pt/C (somente para hidrazina neste caso), mostraram que as correntes faradaicas são seguidas pela geração do produto principal (N_2 para o caso de hidrazina; BO_2^- para o borohidreto, sendo que este último não pode ser detectado por DEMS) em baixos sobrepotenciais e, em altos sobrepotenciais, o sinal do produto principal é acompanhado pelos sinais de H_2 e de NH_3 , com comportamento similar. Este resultado evidencia que a reação de eletro-oxidação completa de hidrazina ou de íons borohidreto ocorre em maior extensão somente em baixos sobrepotenciais, sendo que, em altos sobrepotenciais, onde se tem a formação de óxidos de níquel ou de cobalto, as reações operam em maior extensão por vias incompletas de eletro-oxidação, para as quais tem-se a mediação de elétrons como mecanismo reacional.

Palavras-chave: cobalto, níquel, eletro-oxidação, hidrazina, borohidreto, eletrocatalisadores bimetálicos, DEMS *online*, células a combustível alcalinas.

ABSTRACT

High hydrogen content compounds, such as hydrazine (N_2H_4) and borohydride ion (BH_4^-) exhibit high prospect as fuel for fuel cells or electrochemical reformers for hydrogen generation, since they present high energy density. Moreover, their electro-oxidation reactions can be catalyzed on non-noble electrocatalysts, such as Ni and Co, in alkaline electrolyte. In this way, this project aimed the synthesis and the investigation of the electro-catalytic activity of nickel, cobalt and nickel/platinum nanoparticles based electrocatalysts, named as NiO/C, Co_3O_4/C and NiO-Pt/C, for hydrazine and borohydride electro-oxidation reactions. Electrochemical results showed high electrocatalytic activity of Co_3O_4/C for both reactions, (hydrazine and borohydride electro-oxidation), however NiO/C showed more stability. For both NiO/C and or NiO-Pt/C, the experiments showed that under potentials slightly above the open-circuit potential, the electrocatalytic activity comes from the co-existence of Ni^0 , Pt^0 and Ni-OH on the surface. The hydrazine electro-oxidation reaction is catalyzed by a bi-functional synergistic effect related to the Ni-H or Pt-H coupling generated from dissociative adsorption of hydrazine (or borohydride), and Ni-OH, produced by OH^- discharge in low potentials. In high overpotentials, the faradaic currents increase significantly for both reactions. An electron-mediated mechanism is proposed for this condition, where the hydrazine or borohydride ions reduces chemically the nickel or cobalt oxide, producing the reaction products from these fuels and, this is followed by the metal electro-oxidation, induced by the high potential of the electrode, completing the mediation cycle. For all electrocatalysts (only hydrazine for NiO-Pt/C), online DEMS (Differential Electrochemical Mass Spectrometry) results showed that the faradaic currents keep up with by the generation of the main product, in low potentials (N_2 for hydrazine and BO_2^- for borohydride, but this last one cannot be detected by DEMS). In high overpotentials, the main product signal is followed by the signals, with similar behavior, of H_2 and NH_3 . This result evidences that the complete hydrazine and borohydride electro-oxidation reactions preferentially occur in low overpotentials, whereas, in high overpotentials, when the nickel or cobalt oxides are present, the reactions occurs preferentially by incomplete pathways, in an electron-mediated mechanism.

Keywords: cobalt, nickel, electro-oxidation, hydrazine, borohydride, bimetallic electrocatalysts, DEMS *online*, alkaline fuel cells.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Diagrama esquemático de uma célula a combustível de borohidreto direto, empregando H_2O_2 como agente oxidante..... 23
- Figura 2 – Esquema da competição entre a reação de eletro-oxidação direta de borohidreto e a reação de hidrólise..... 28
- Figura 3 – Diagrama esquemático de uma célula a combustível de hidrazina direta, utilizando H_2O_2 como agente oxidante..... 31
- Figura 4 – Representação esquemática da quebra da ligação H-R em $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Pt}$ 35
- Figura 5 – (a) Esquema do espectrômetro de massas utilizado, (b) Célula eletroquímica utilizada nos experimentos de DEMS e (c) Imagem do modelo de eletrodo de trabalho utilizado nos experimentos de DEMS. 42
- Figura 6 – Difratoograma de Raios X dos eletrocatalisadores monometálicos: (a) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ e (b) NiO/C 44
- Figura 7 – Imagens obtidas pela microscopia eletrônica de transmissão dos eletrocatalisadores: (a) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ e (b) NiO/C 44
- Figura 8 – Espectros de XANES na borda K obtidos para o eletrocatalisador NiO/C : (a) Em NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (verde) e N_2H_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (vermelho) (b) Em N_2H_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (azul claro) e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (vermelho) (c) A $-0,92\text{V}$ (azul claro) e $-1,22\text{V}$ (rosa), em N_2H_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Os espectros foram comparados aos espectros de amostras padrão de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (azul marinho), NiO (laranja) e Ni metálico (preto), obtidos em NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ 46
- Figura 9 – Difratoogramas de Raios X dos eletrocatalisadores bimetálicos $\text{NiO-Pt}/\text{C}$ e dos eletrocatalisadores monometálicos de referência, Pt/C e NiO/C 48
- Figura 10 – Micrografias e histogramas da distribuição dos tamanhos de partícula nos eletrocatalisadores bimetálicos: (a) 75:25 $\text{NiO-Pt}/\text{C}$; (b) 90:10 $\text{NiO-Pt}/\text{C}$ e (c) 97:3 $\text{NiO-Pt}/\text{C}$ 50
- Figura 11 – Imagens de STEM-HAADF com a superposição da varredura linear, obtida por X-EDS, para os elementos Pt (azul) e Ni (verde) nos eletrocatalisadores $\text{NiO-Pt}/\text{C}$: (a) 75:25; (c) 90:10 e (e) 97:3. Mapas obtidos por X-EDS para os elementos Pt (azul) e Ni (verde), nas regiões correspondentes das imagens de STEM-HAADF: (b) 75:25; (d) 90:10 e (f) 97:3..... 52
- Figura 12 – Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrocatalisadores: (a) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ e (b) NiO/C , em NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (preto) e em solução de N_2H_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (vermelho), 20 mV s^{-1} , em eletrodo de disco rotatório estático e a 25°C . *Insets*: Ampliação dos voltamogramas obtidos em NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ 55
- Figura 13 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrocatalisador NiO/C em solução de N_2H_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, 20 mV s^{-1} , em eletrodo de disco rotatório estático, a 60°C , antes (vermelho) e após (azul e rosa) reativação em $-1,2 \text{ V}$, por 10 minutos. O

voltamograma de um fio de níquel (preto), obtido a $1,0 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, foi adicionado para efeito de comparação. 55

Figura 14 – Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrocatalisadores $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ (vermelho) e NiO/C (azul), em $\text{N}_2\text{H}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, 20 mV s^{-1} , a diferentes temperaturas: (a) $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e (b) $60 \text{ }^\circ\text{C}$. As medidas foram realizadas em eletrodo de disco rotatório estático. . 56

Figura 15 – Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrocatalisadores: **(a)** $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ e **(b)** NiO/C , em $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ (preto) e em diferentes concentrações de N_2H_4 : $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (vermelho) e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (azul); **(c)** e **(d)** Ampliação das Figuras 15(a) e 15(b), no intervalo de $-1,2 \text{ V}$ a $-0,2 \text{ V}$. Os experimentos foram realizados a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, em eletrodo de disco rotatório estático e na velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} 57

Figura 16 – Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrocatalisadores: (a) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ e (b) NiO/C , em $\text{N}_2\text{H}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, 20 mV s^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, em diferentes velocidades de rotação do eletrodo. *Inset* Fig. 16a: Ampliação do domínio de baixos potenciais. 58

Figura 17 – Curvas de cronoamperometria obtidas para os fios de Co, Ni, Pt e Au em solução de $\text{N}_2\text{H}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 59

Figura 18 – Voltamogramas cíclicos para o eletrocatalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$: (a) Em solução de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$, saturada com Argônio (preto) e com H_2 (vermelho) e (b) Em solução de $\text{N}_2\text{H}_4 \text{ } 0,01 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$, saturada com Argônio (preto) e H_2 (vermelho). Os experimentos foram realizados a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, em eletrodo de disco rotatório estático e na velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . A linha tracejada representa $I = 0$ 60

Figura 19 – Voltamogramas cíclicos para o eletrocatalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$, em solução de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$, saturada com Argônio (preto) e H_2 (vermelho), e em solução de $\text{N}_2\text{H}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ (azul). As curvas foram obtidas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, em eletrodo de disco rotatório estático e na velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . A linha tracejada representa $I = 0$ 60

Figura 20 – Voltamogramas cíclicos para o eletrocatalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$: (a) Em solução de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$, saturada com Argônio (preto) e com NH_3 (azul) e (b) Em solução de $\text{N}_2\text{H}_4 \text{ } 0,01 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$, saturada com Argônio (preto) e NH_3 (azul). Os experimentos foram realizados a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, em eletrodo de disco rotatório estático e na velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . A linha tracejada representa $I = 0$ 61

Figura 21 – Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrocatalisadores: **(a)** $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ e **(b)** NiO/C , em eletrólito $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e em $\text{NaBH}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, 20 mV s^{-1} e a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. As medidas foram obtidas em o eletrodo estático. *Insets*: Ampliação dos voltamogramas obtidos em eletrólito $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ 62

Figura 22 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrocatalisador NiO/C em solução de $\text{NaBH}_4 \text{ } 1,0 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (vermelho), 20 mV s^{-1} , em eletrodo de disco rotatório estático, a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, antes e após reativação em $-1,2 \text{ V}$, por 10 minutos. 63

Figura 23 – Voltamogramas cíclicos para os eletrocatalisadores: (a) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ e (b) NiO/C , em eletrólito $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ (preto) e em diferentes concentrações de NaBH_4 : $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

(vermelho) e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (azul). Os experimentos foram realizados a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, em eletrodo de disco rotatório estático e na velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} 63

Figura 24 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrocatalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$, em solução de NaBH_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH 1 mol L^{-1} , 20 mV s^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. As medidas foram realizadas em eletrodo de disco rotatório estático. Na figura são apresentados o primeiro (vermelho) e o vigésimo ciclo (azul). 65

Figura 25 – (a) Voltamogramas cíclicos e (b) Curvas de cronoamperometria para o eletrocatalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$, em solução de NaBH_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH 1 mol L^{-1} , obtidos antes (curvas em azul e preto) e após o pré-tratamento de reativação da superfície (curva em vermelho). Os voltamogramas cíclicos foram obtidos na velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} e em eletrodo estático. A reativação da superfície foi realizada através da polarização do eletrodo a $-1,3 \text{ V}$ por 10 minutos, previamente à polarização em $-1,0 \text{ V}$, a 1600 rpm . Todos os experimentos foram realizados a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 65

Figura 26 – Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrocatalisadores bimetálicos NiO-Pt/C , em N_2H_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, em eletrodo estático, a 20 mV s^{-1} e a 25°C . Os voltamogramas obtidos para os eletrocatalisadores monometálicos NiO/C (rosa) e Pt/C (verde) foram incluídos para efeito de comparação. *Inset*: ampliação da região do potencial de *onset*, para os eletrocatalisadores investigados. 67

Figura 27 – Curvas de cronoamperometria para os eletrocatalisadores 75:25 NiO-Pt/C , NiO e Pt/C em N_2H_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, a 25°C . Todas as curvas foram obtidas em eletrodo de disco rotatório a 900 rpm 67

Figura 28 – Esquema ilustrativo do mecanismo de adsorção dissociativa para hidrazina, provável em domínio de baixos potenciais. 68

Figura 29 – Esquema ilustrativo do mecanismo mediado para hidrazina, provável em domínio de altos potenciais. 70

Figura 30 – Voltamogramas cíclicos obtidos nos experimentos de DEMS *online* para a eletro-oxidação de hidrazina a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ sobre o eletrocatalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$: (a) corrente faradaica, (b) corrente iônica referente ao fragmento de massa $m/z=2$ (H_2^+), (c) corrente iônica referente ao fragmento de massa $m/z=28$ (N_2^+) e (d) corrente iônica referente ao fragmento de massa $m/z=17$ (NH_3^+). Os experimentos foram realizados na velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 72

Figura 31 – Voltamogramas cíclicos obtidos nos experimentos de DEMS *online* para a eletro-oxidação de hidrazina a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ sobre o eletrocatalisador NiO/C : (a) corrente faradaica, (b) corrente iônica referente ao fragmento de massa $m/z=2$ (H_2^+), (c) corrente iônica referente ao fragmento de massa $m/z=28$ (N_2^+) e (d) corrente iônica referente ao fragmento de massa $m/z=17$ (NH_3^+). Os experimentos foram realizados na velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 73

Figura 32 – Voltamogramas cíclicos obtidos nos experimentos de DEMS *online* para a eletro-oxidação de hidrazina a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ sobre o eletrocatalisador NiO/C , após reativação à $-1,2\text{V}$ por 10 minutos ($60 \text{ }^\circ\text{C}$): (a) corrente faradaica, (b) corrente iônica referente ao fragmento de massa $m/z=2$ (H_2^+), (c) corrente iônica referente ao fragmento de massa $m/z=28$ (N_2^+) e (d)

corrente iônica referente ao fragmento de massa $m/z = 17$ (NH_3^+). Os experimentos foram realizados na velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 74

Figura 33 – Experimentos de DEMS *online* para a eletro-oxidação de NaBH_4 a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sobre o eletrocatalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$: (a -b) Corrente faradaica e corrente iônica referente ao fragmento de massa $m/z = 2$ (H_2^+), respectivamente, obtidas em experimentos de voltametria cíclica; (c-d) Corrente faradaica e corrente iônica referente ao fragmento de massa $m/z = 2$ (H_2^+), respectivamente, obtidas em experimentos de cronoamperometria. Os experimentos foram realizados na varredura de 20 mV s^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 77

Figura 34 – Experimentos de DEMS *online* para a eletro-oxidação de NaBH_4 a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sobre o eletrocatalisador NiO/C : (a-b) Corrente faradaica e corrente iônica referente ao fragmento de massa $m/z = 2$ (H_2^+), respectivamente, obtidas em experimentos de voltametria cíclica; (c-d) Corrente faradaica e corrente iônica referente ao fragmento de massa $m/z = 2$ (H_2^+), respectivamente, obtidas em experimentos de cronoamperometria. Os experimentos foram realizados na varredura de 20 mV s^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 78

Figura 35 – Voltamogramas cíclicos obtidos nos experimentos de DEMS *online* para a eletro-oxidação de hidrazina a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ sobre o eletrocatalisador bimetálico 75:25 $\text{NiO-Pt}/\text{C}$: (a) corrente faradaica, (b) corrente iônica referente ao fragmento de massa $m/z = 2$ (H_2^+), (c) corrente iônica referente ao fragmento de massa $m/z = 28$ (N_2^+) e (d) corrente iônica ao fragmento de massa $m/z = 15$ (NH^+). Os experimentos foram realizados na velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 80

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$> \text{C}=\text{N}-\text{NH}_2$ – Hidrazona

$^{\circ}\text{C}$ – Grau Celsius

AAS – Espectrometria de Absorção Atômica (do inglês, *Atomic Absorption Spectrometry*)

Ag – Prata

Ar – Argônio

Au – Ouro

$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ – Trimetil borato

$\text{BH}_3(\text{OH})^-$ – Ânion tri-hidro-hidrôxi de boro

BH_3NH_3 – Amônia borano

BH_4^- – Ânion borohidreto

BH_{ads} – Hidreto de boro adsorvido

BO_2^- – Ânion borato

BOH_{ads} – Hidróxido de Boro adsorvido

BOR – Reação de Oxidação de Borohidreto (do inglês, *Borohydride Oxidation Reaction*)

C – Carbono

CH_4 – Metano

Co – Cobalto

CO – Monóxido de Carbono

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – Nitrato de Cobalto (II) hexahidratado

CO_2 – Dióxido de Carbono

Co_3O_4 – Óxido de Cobalto (II, III)

Cu – Cobre

DBFC – Célula a Combustível de Borohidreto Direto (do inglês, *Direct Borohydride Fuel Cell*)

DEMS - Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial *online* (do inglês, *Online Differential Electrochemical Mass Spectrometry*)

DFT - Teoria de Densidade Funcional (do inglês, *Density Functional Theory*)

DHFC – Célula a Combustível de Hidrazina Direta (do inglês, *Direct Hydrazine Fuel Cell*)

e^- – Elétron

EMS – Electron Microscopy Sciences

Fe – Ferro

H₂ – Hidrogênio molecular

H₂O – Água

H₂O₂ – Peróxido de Hidrogênio

H₂SO₄ – Ácido sulfúrico

H_{ads} – Hidrogênio adsorvido

HER - Reação de Evolução de Hidrogênio (do inglês, *Hydrogen Evolution Reaction – HER*)

Hg – Mercúrio

HgO – Óxido de Mercúrio (II)

HOR – Reação de Oxidação de Hidrogênio (do inglês, *Hydrogen Oxidation Reaction*)

HPRR – Reação de Redução de Peróxido de Hidrogênio (do inglês, *Hydrogen Peroxide Reduction Reaction*)

HRTEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (do inglês, *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*)

H₂OR – Reação de Oxidação de Hidrazina (do inglês, *Hydrazine Oxidation Reaction*)

ICDD – International Centre for Diffraction Data



IRRAS - Espectroscopia de Absorção/Reflexão na região do Infravermelho *in situ* (do inglês, *In situ Infrared Reflection Absorbance Spectroscopy*)

K – Kelvin

KBH₄ – Borohidreto de Potássio

kV – Quilovolt

LaB₆ – Hexaboreto de Lantânio

LiBH₄ – Borohidreto de Lítio

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

mg – Miligrama

mL – Mililitro

mm – Milímetro

Mn – Manganês

mol L⁻¹ – Mol por litro

mV s⁻¹ – Milivolt por segundo

N₂ – Nitrogênio molecular

N₂H₄ – Hidrazina

N₂H_{4ads} – Hidrazina adsorvida

N₂O – Óxido nitroso

Na⁺ – Cátion Sódio

Na₂SO₄ – Sulfato de Sódio

NaBH₄ – Borohidreto de Sódio

NaClO – Hipoclorito de Sódio

NaH – Hidreto de Sódio

NaOH – Hidróxido de Sódio



NASA – National Aeronautics and Space Administration

NH₃ – Amônia

NH₄OH – Hidróxido de Amônio

Ni – Níquel

Ni(NO₃)₂.6H₂O – Nitrato de Níquel (II) hexahidratado

Ni(OH)₂ – Hidróxido de Níquel (II)

Ni²⁺ – Cátion Níquel (II)

NiB – Boreto de Níquel

NiO – Óxido de Níquel (II)

NO_x – Óxidos de Nitrogênio

O₂ – Oxigênio molecular

OCP – Potencial de Circuito Aberto (do inglês, *Open Circuit Potential*)

OH⁻ – Ânion hidroxila

OH_{ads} – Hidroxila adsorvida

Pd – Paládio

PDF – Power Diffraction File

Pt – Platina

RHE – Eletrodo Reversível de Hidrogênio (do inglês, *Reversible Hydrogen Electrode*)

RRDE – Eletrodo de disco anel rotatório (do inglês, *Rotating Ring-Disk Electrode* – RRDE)

Ru – Rutênio

SCE – Eletrodo Saturado de Calomelano (do inglês, *Saturated Calomel Electrode*)

SHE – Eletrodo Padrão de Hidrogênio (do inglês, *Standard Hydrogen Electrode*)

SO_x – Óxidos de Enxofre



STEM-HAADF – Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura – Campo Escuro Anular de Alto Ângulo (do inglês, *Scanning Transmission Electron Microscopy – High-Angle Annular Dark Field*)

TCD - Detector de Condutividade Térmica (do inglês, *Thermal Conductivity Detector*)

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão (do inglês, *Transmission Electron Microscopy*)

Ti – Titânio

V – Volt

v/v – Unidade de concentração em termos de volume/volume

XANES – *X-ray Absorption Near Edge Structure*

XAS - Espectroscopia de Absorção de Raios X (do inglês, *X-ray Absorption Spectroscopy*)

X-EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (do inglês, *X-Ray Energy Spectroscopy – X-EDS*)

XRD – Difractometria de Raios X (do inglês, *X-Ray Diffraction*)

Zn – Zinco

Zr – Zircônio

λ – Comprimento de onda

μL – Microlitro

μm – Micrômetro

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 19 |
| 1.1 Célula a Combustível de Borohidreto Direto –DBFC | 22 |
| 1.1.1 Configurações da célula | 22 |
| 1.1.2 Mecanismos da BOR..... | 25 |
| 1.2 Célula a Combustível de Hidrazina Direta –DHFC | 30 |
| 1.2.1 Configurações da célula | 30 |
| 1.2.2 Mecanismos da HzOR..... | 32 |
| 2 OBJETIVOS | 36 |
| 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 37 |
| 3.1 Síntese dos eletrocatalisadores | 37 |
| 3.1.1 Eletrocatalisadores monometálicos: $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ e NiO/C | 37 |
| 3.1.2 Eletrocatalisadores bimetálicos de $\text{NiO-Pt}/\text{C}$ | 37 |
| 3.2 Caracterização | 38 |
| 3.2.1 Difractometria de Raios X pelo método do pó | 38 |
| 3.2.2 Espectrometria de Absorção Atômica..... | 38 |
| 3.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão | 38 |
| 3.2.4 Espectroscopia de Absorção de Raios X..... | 39 |
| 3.3 Experimentos Eletroquímicos | 40 |
| 3.4 Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial <i>online</i> | 41 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 43 |
| 4.1 Caracterização | 43 |
| 4.1.1 Eletrocatalisadores monometálicos | 43 |
| 4.1.1.1 Difractometria de Raios X pelo método do pó..... | 43 |
| 4.1.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão | 44 |

| | |
|--|-----------|
| 4.1.1.3 Espectroscopia de Absorção de Raios X..... | 45 |
| 4.1.2 Eletrocatalisadores bimetálicos..... | 47 |
| 4.1.2.1 Difractometria de Raios X pelo método do pó..... | 47 |
| 4.1.2.2 Espectrometria de Absorção Atômica..... | 48 |
| 4.1.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão..... | 49 |
| 4.2 Experimentos Eletroquímicos..... | 53 |
| 4.2.1 Eletrocatalisadores monometálicos..... | 53 |
| 4.2.1.1 Eletro-oxidação de hidrazina..... | 53 |
| 4.2.1.2 Eletro-oxidação de borohidreto de sódio..... | 61 |
| 4.2.2 Eletrocatalisadores bimetálicos..... | 66 |
| 4.2.2.1 Eletro-oxidação de hidrazina..... | 66 |
| 4.4 Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial <i>online</i>..... | 68 |
| 4.4.1 Eletrocatalisadores monometálicos..... | 68 |
| 4.4.1.1 Eletro-oxidação de hidrazina..... | 68 |
| 4.4.1.2 Eletro-oxidação de borohidreto de sódio..... | 75 |
| 4.4.2 Eletrocatalisadores bimetálicos..... | 79 |
| 4.4.2.1 Eletro-oxidação de hidrazina..... | 79 |
| 5 CONCLUSÕES..... | 83 |
| REFERÊNCIAS..... | 84 |

1 INTRODUÇÃO

A energia produzida por combustíveis fósseis, tais como carvão, petróleo e gás natural, tem proporcionado os meios pelos quais nossa indústria e nossa civilização têm progredido tão rapidamente desde a Revolução Industrial. Entretanto, em um futuro bastante próximo, essa situação tornar-se-á insustentável, uma vez que combustíveis fósseis são extraídos a uma taxa excessiva da natureza, superior àquela em que são repostos (ou seja, irreversivelmente); além disso, a emissão descontrolada dos poluentes resultantes da combustão (CO, CO₂, SO_x, NO_x, N₂O, CH₄) trará um ambiente desconfortável para a vida. Diante desses problemas, a humanidade começou a buscar fontes de energia sustentáveis, de natureza não poluente, que sejam eficientes o bastante para a manutenção do consumo energético do mundo moderno. Um dos grandes desafios do setor energético é encontrar formas mais econômicas de estocagem de energia elétrica a partir de fontes sustentáveis.¹

Dentre as tecnologias de geração limpa de energia elétrica, destacam-se a geração solar e a eólica. Um papel crucial neste cenário deverá ser ocupado pelos conversores de energia que devem ser, portanto, também eficientes. Para este caso, destacam-se as células a combustível, que são eletro-conversores eficientes de energia química em energia elétrica. Este dispositivos têm sido considerados importante para o avanço na sustentabilidade de energia.^{2,3} Embora essa tecnologia tenha sido desenvolvida no século XIX, sua aplicação prática só ocorreu nos últimos 50 anos.³ As possibilidades de aplicação de células a combustível são inúmeras: desde dispositivos portáteis (celulares, *notebooks*, *tablets*, etc.) a automóveis e naves espaciais.⁴ Não há dúvidas de que as células a combustível possuem um papel decisivo no futuro da humanidade no que diz respeito à eletro-conversão de energia, ao setor de transporte e ao abastecimento de energia para baterias, em eletrônicos portáteis.⁵ Uma célula a combustível possui eficiência energética em torno de 70% (dependendo do tipo de célula e do combustível), enquanto que outros conversores, como os motores a combustão interna, possuem eficiência prática em torno de 20 a 30%;⁶ além disso, uma célula a combustível é silenciosa e não poluente.³

Existem diversos tipos de células a combustível desenvolvidas até o presente momento. Elas são classificadas de acordo com o eletrólito utilizado, o que implica em diferentes temperaturas de operação.^{7,3} Dentre os tipos de células, as células a combustível de eletrólito polimérico (*Polymer Electrolyte Fuel Cells* - PEFCs) utilizam como eletrólito uma

membrana trocadora de prótons (usualmente, membrana de *Nafion*) e têm como vantagens as altas densidades de energia e as baixas temperaturas operacionais (≤ 80 °C), sendo consideradas dispositivos promissores para a geração de energia em aplicações portáteis.^{8,9}

Por outro lado, as células a combustível alcalinas (*Alkaline Fuel Cells – AFCs*) utilizam uma solução concentrada de KOH (30-50% m/m) como eletrólito e o dispositivo opera em temperaturas próximas a 80 °C.³ A NASA tem utilizado células alcalinas como principal fonte de energia elétrica em missões espaciais tripuladas, há mais de quatro décadas.^{10,11} O grande diferencial desse tipo de célula a combustível é a possibilidade do uso de eletrocatalisadores à base de metais não nobres, sem perda significativa da performance catalítica;¹² além disso, a cinética das reações eletroquímicas em meio alcalino é, geralmente, mais rápida que em eletrólito ácido.² Entretanto, esse tipo de célula é afetado pela presença de CO₂ proveniente do ar ou vindo do produto de eletro-oxidação de combustíveis orgânicos, que reage com o eletrólito alcalino, promovendo uma deposição de carbonatos sobre o cátodo. Como consequência, há uma diminuição da condutividade iônica do eletrólito e o bloqueio dos poros no eletrocatalisador catódico, levando a uma perda de eficiência da célula.^{3,9,13}

Em relação ao combustível, o hidrogênio molecular (H₂) é considerado um dos mais eficientes para células a combustível, além de ser produzido por vias sustentáveis como de eletrólise da água, sendo assim, pertencente a um ciclo regenerativo.^{14,8,5,1} O H₂ puro proporciona um alto desempenho da célula e o produto global da reação é H₂O, sem prejuízos ao meio ambiente.^{15,3,8,2,16} Entretanto, células a combustível de hidrogênio direto, que operam em baixas temperaturas, utilizam ânodos de Pt, o que aumenta os custos de fabricação do dispositivo. Todavia, o principal problema em relação ao uso de hidrogênio como combustível é o processo de estocagem, uma vez que são necessárias pressões elevadas para a compressão do gás,¹⁷ para resultar em altas densidades volumétricas de energia, causando, assim, restrições ao seu uso em sistemas práticos. Deste modo, formas mais compactas de estocagem de hidrogênio são necessárias para aplicações em dispositivos que requeiram energia elétrica para o funcionamento.^{8,1}

A fim de superar essas dificuldades, combustíveis líquidos são uma alternativa para o abastecimento de células a combustível, reduzindo, assim, a complexidade e os custos de fabricação desses dispositivos.⁸ De acordo com Serov e Kwak,¹⁸ as PEFCs que utilizam metanol como combustível, também chamadas de células a combustível de metanol direto (do inglês, *Direct Methanol Fuel Cells - DMFCs*), são as mais próximas de comercialização entre

as células de combustível direto. Entretanto, as DMFCs apresentam diversas limitações como, por exemplo, a eletro-oxidação ineficiente de metanol, exigindo altas quantidades Pt no ânodo, baixo potencial de circuito aberto e o fenômeno de *crossover*, que consiste na passagem de metanol do ânodo para o cátodo através da membrana trocadora de prótons, diminuindo a eficiência da célula.^{8,18}

A investigação de novos tipos de combustíveis líquidos, com alto conteúdo de hidrogênio, como borohidretos em solução aquosa (LiBH_4 , NaBH_4 , KBH_4), hidrazina (N_2H_4) e amônia borano (BH_3NH_3), mostram resultados promissores em células a combustível que operam em baixas temperaturas.^{18,8,9,17,19,20} Esses hidretos químicos apresentam densidades de energia volumétrica muito superiores à densidade de energia do hidrogênio pressurizado,^{20,9} sendo, assim, considerados combustíveis ideais para o fornecimento de energia, principalmente em veículos espaciais e subaquáticos ou em veículos especiais, principalmente de uso industrial (como os de transporte interno de cargas).^{5,21,22}

Estes compostos podem ser diretamente empregados em diferentes configurações de células a combustível, por exemplo, em células com membranas trocadoras de íons que utilizem ar^{23,24} ou H_2O_2 (sistemas independentes de ar)^{21,22} como agente oxidante, ou ainda, em sistemas que não utilizam membranas (*membraneless*).^{25,20} Uma vez que utilizam eletrólito alcalino, H_2O_2 como oxidante seria a opção mais viável, uma vez que oxigênio proveniente do ar contem CO_2 e reagem com eletrólito, como mencionada acima. Alternativamente, hidrazina e borohidreto de sódio podem ser oxidados eletroquimicamente para a produção de H_2 em reformadores eletroquímicos.^{14,9,20,26}

As células a combustível de borohidreto direto (do inglês, *Direct Borohydride Fuel Cells* - DBFCs) utilizam uma solução aquosa de NaBH_4 como combustível, a qual é continuamente fornecida ao compartimento anódico da célula, em meio fortemente alcalino.^{27,28,29,30,31} O NaBH_4 é um sólido branco, hidrocópico e de alto custo, sendo normalmente utilizado na produção de fármacos e produtos químicos como agente redutor. Ele é produzido industrialmente a partir do processo Brown-Schlesinger, pela reação de NaH com $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, entre 523 a 553 K.¹ Embora os primeiros estudos sobre a aplicação de NaBH_4 como combustível tenham sido publicados no início da década de 1960, foi apenas em 1999 que Amendola e colaboradores apresentaram pela primeira vez uma célula a combustível de borohidreto/ar, que empregava uma membrana trocadora de ânions, com densidade de potência máxima de 60 mW cm^{-2} a $70 \text{ }^\circ\text{C}$.^{8,5,32}

Já as células alcalinas, que utilizam hidrazina diretamente como combustível, são chamadas de células a combustível de hidrazina direta (do inglês, *Direct Hydrazine Fuel Cells* - DHFCs). A hidrazina é uma substância líquida e incolor à temperatura ambiente. Nas últimas décadas, hidrazina vem sendo bastante utilizada pela NASA como propelente em satélites e veículos espaciais. Ela é produzida industrialmente através da oxidação de NH_3 na presença de NaClO (Processo Bayer) e seu custo é bastante elevado, principalmente em altas concentrações.³³ Na década de 1960, diversas empresas como a *Chloride Electric Storage Company*, *Shell Research Company*, *Allis Chalmers Manufacturing*, entre outras, estavam engajadas no desenvolvimento de células a combustível de hidrazina/ar.^{34,12} Em 1962, a *Chloride Electric Storage Company* desenvolveu uma célula a combustível de hidrazina/oxigênio, que apresentava densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} e voltagem de célula em torno de $0,6 \text{ V}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$.³⁴

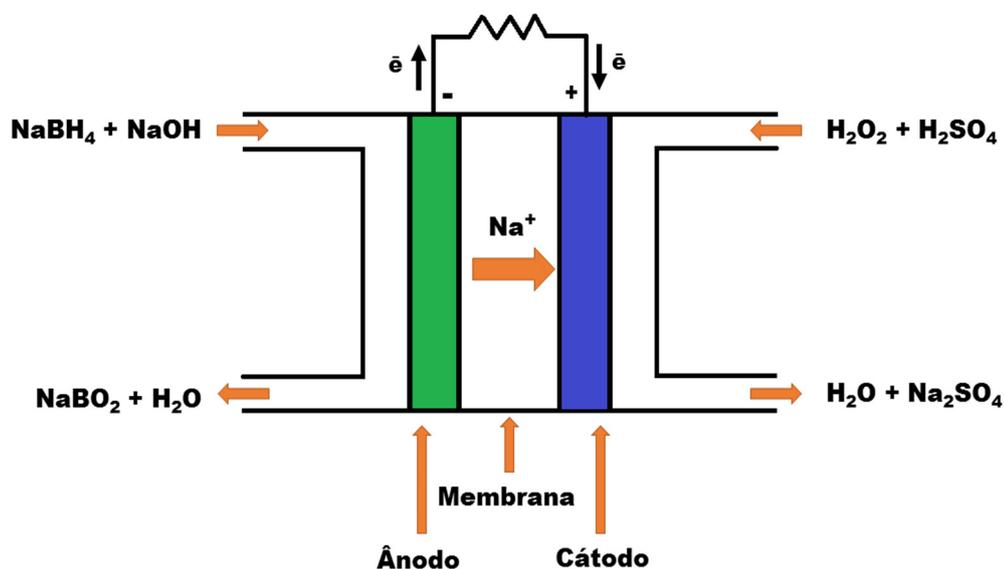
Embora a hidrazina seja líquida em condições normais de temperatura e pressão, facilitando, assim, a estocagem no tanque da célula, ela é altamente cancerígena na sua forma pura (anidra).³⁴ Recentemente, a *Daihatsu Motor* desenvolveu um método para estocagem segura de hidrazina na forma de hidrazona sólida ($>\text{C}=\text{N}-\text{NH}_2$) ligada a um polímero – esta forma não exhibe propriedades mutagênicas, como também representa uma maior segurança no caso de danos ao tanque de combustível. A molécula de hidrazina pode ser facilmente liberada do polímero, através da adição de água quente ao sistema.^{24,4,12}

1.1 Célula a Combustível de Borohidreto Direto –DBFC

1.1.1 Configurações da célula

Um diagrama esquemático de uma DBFC empregando peróxido de hidrogênio como oxidante e uma membrana trocadora de cátion é apresentado na Figura 1.^{35,21} Como é possível observar na figura, além de atuar no transporte de cátions, a membrana atua como um separador entre os compartimentos do ânodo e do cátodo.⁸ Para este caso, o combustível é suprido em solução de NaOH ou KOH , e o oxidante é alimentado juntamente com H_2SO_4 . Além de aumentar a cinéticas das reações correspondentes, neste caso, o produto resultante é neutro e formado por Na_2SO_4 .

Figura 1 – Diagrama esquemático de uma célula a combustível de borohidreto direto, empregando H_2O_2 como agente oxidante.



Íons BH_4^- , em solução aquosa alcalina, podem ser oxidados diretamente em uma grande variedade de materiais eletródicos, liberando um máximo de 8 elétrons. A reação de eletro-oxidação de borohidreto^{36,37} (do inglês, *Borohydride Oxidation Reaction* – BOR) é descrita a seguir na Reação 1:



O potencial padrão para a Reação 1 é 400 mV mais negativo que o potencial padrão para a reação de evolução de hidrogênio (do inglês, *Hydrogen Evolution Reaction* – HER), nas mesmas condições^{5,8} (Reação 2):



No potencial padrão da Reação 1, a redução da água a hidrogênio (Reação 2) é termodinamicamente favorável. Desta forma, é esperado que o potencial do ânodo seja misto, determinado por ambos os pares redox: $\text{BH}_4^-/\text{BO}_2^-$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$.⁸ Tanto BH_4^- quanto o seu produto de oxidação, os íons borato BO_2^- , são relativamente inertes e não tóxicos. Ademais, determinadas técnicas permitem a conversão de BO_2^- a BH_4^- , permitindo, assim, o aproveitamento do sub-produto reacional.^{8,1}

Durante a operação da célula, elétrons são transferidos do ânodo para o cátodo por meio do circuito externo, enquanto que íons Na^+ migram através da membrana de *Nafion*, na mesma direção. Normalmente, O_2 é usado como oxidante nas células a combustível, porém, recentemente, o uso de H_2O_2 tem se destacado como um substituto ao O_2 , no compartimento catódico.^{38,39,5} A reação de redução do peróxido de hidrogênio^{8,37} (do inglês, *Hydrogen Peroxide Reduction Reaction* – HPRR) em meio ácido é descrita pela Reação 3:



A reação de redução de H_2O_2 tem menor barreira de ativação que a reação de redução de O_2 e, conseqüentemente, tem uma cinética mais rápida. Além disso, o potencial padrão do eletrodo (E°) para a redução direta de H_2O_2 é maior do que o da reação de redução de O_2 , portanto, uma DBFC que utiliza H_2O_2 como oxidante tem um potencial de célula maior e um desempenho mais elevado.^{38,40} A reação global para uma DBFC³⁷ (Reação 4), usando peróxido de hidrogênio como oxidante é expressa a seguir:



Quando a DBFC utiliza o H_2O_2 como a espécie oxidante, o potencial de célula teórico é de 3,01 V, o qual não leva em consideração o potencial de junção através da membrana, que é de 0,83 V, associado à diferença de pH entre os compartimentos da célula. Desta forma, a potencial teórico da DBFC é 2,18 V.³⁷

1.1.2 Mecanismos da BOR

De acordo com estudos prévios da eletro-oxidação de BH_4^- em eletrodos de Pt,^{41,42,43,44} a BOR segue diferentes vias reacionais, que dependem do potencial e do número de sítios ativos de Pt metálica disponíveis. Olu e colaboradores⁴¹ propuseram um mecanismo para a BOR em eletrodos de Pt, com base em experimentos de voltametria cíclica em eletrodo de disco anel rotatório (do inglês, *Rotating Ring-Disk Electrode*) e em cálculos da Teoria de Densidade Funcional⁴³ (do inglês, *Density Functional Theory* – DFT). De acordo com esses autores, na região de baixos potenciais (abaixo de 0,6 V vs RHE), ocorre a completa adsorção dissociativa de BH_4^- em BH_{ads} (Reação 5), uma vez que a espécie BH_{ads} é relativamente estável e sua oxidação é lenta, sendo a etapa limitante nessa região de potencial.



* *sítio ativo na superfície do eletrocatalisador*

Na região de altos potenciais (acima de 0,6 V vs RHE), foi detectada a presença de BH_3OH^- , sugerindo que $\text{BH}_{3,\text{ads}}$ é uma das espécies formadas durante a adsorção incompleta de BH_4^- (Reação 6). Essa reação é menos dependente de sítios ativos de Pt metálica, quando comparada à reação de adsorção dissociativa completa de BH_4^- em BH_{ads} . Os cálculos de DFT em superfícies de Pt (111) mostraram que $\text{BH}_{3,\text{ads}}$ é um produto instável, que pode sofrer dissociação (Reação 7), produzindo $\text{BH}_{\text{ads}} + 2\text{H}_{\text{ads}}$ (se houverem sítios ativos de Pt metálica disponíveis); ou ainda, levar à formação de BH_3OH^- em solução (Reação 8).⁴⁵ Ademais, $\text{BH}_{3,\text{ads}}$ pode reagir com grupos OH^- em solução, para formar BH_{ads} (Reação 9), mediante mecanismo Eley-Rideal:⁴¹



Com base nas reações apresentadas acima, é evidente que os mecanismos da reação de eletro-oxidação de borohidreto são dependentes de dois fatores: do estado da superfície (presença de hidretos e óxidos de Pt) e de sua habilidade em adsorver BH_4^- . A adsorção de grupos OH^- sobre a superfície do metal pode interferir de duas maneiras distintas na BOR: (i) a passivação da superfície ativa da Pt favorece a adsorção dissociativa incompleta de BH_4^- em $\text{BH}_{3,\text{ads}}$ e, conseqüentemente, leva à formação de BH_3OH^- (Reação 7); e (ii) os grupos OH_{ads} podem oxidar os grupos BH_{ads} , em um mecanismo do tipo Langmuir-Hinshelwood (Reação 10), permitindo, assim, a ocorrência da BOR, mesmo se a superfície de Pt estiver parcialmente passivada.⁴¹



Um grande problema associado ao ânodo DBFCs é a reação de hidrólise (Reação 13), que acontece paralelamente à reação de eletro-oxidação de borohidreto, em diversos materiais anódicos.^{8,5,14} Essa reação ocorre em duas etapas: primeiramente, a formação do intermediário BH_3OH^- (Reação 11) e, posteriormente, a formação de íons borato (BO_2^-), através da Reação 12:



A competição entre a eletro-oxidação direta e a hidrólise é determinada pela extensão do recobrimento de H_{ads} sobre a superfície do eletrocatalisador (Reação 14). Se o recobrimento da superfície por H_{ads} , resultante da ativação da ligação B-H, exceder o limite de saturação da superfície, ocorrerá a evolução de H_2 através da Reação 15, a qual é mais provável em baixos valores de potencial ($E < 0 \text{ V vs RHE}$).^{2,46}

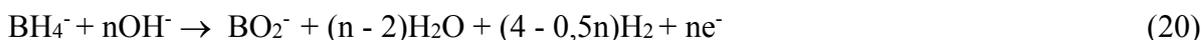




Em potenciais mais elevados ($E > 0\text{V vs RHE}$), a superfície do eletrodo anódico estará parcialmente recoberta por grupos OH (Reação 16), favorecendo a reação de oxidação de hidrogênio (Reação 17):^{2,46}



De modo geral, a competição entre a eletro-oxidação direta de BH_4^- (Reação 1) e a eletro-oxidação indireta, ou seja, à reação de hidrólise, seguida da oxidação do hidrogênio formado (Reações 18 e 19), irá determinar a eficiência faradaica da conversão de BH_4^- (Reação 20):⁴⁶



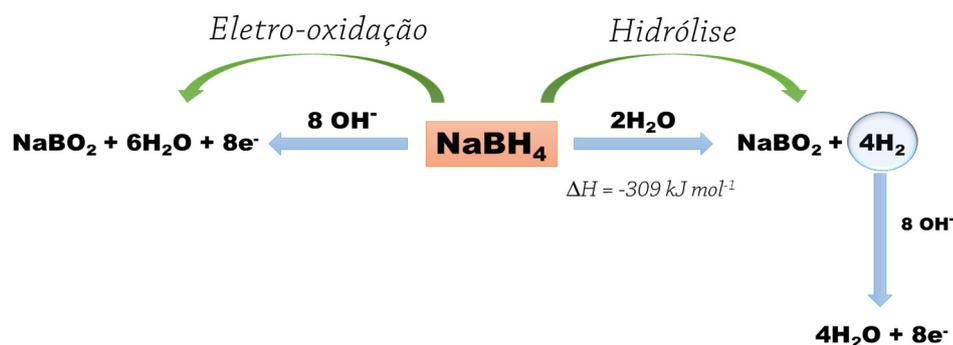
n é um número inteiro entre 0 e 8

De acordo com os princípios investigados por Lima e coautores², uma forte adsorção de íons BH_4^- nos sítios ativos do electrocatalisador facilitará a quebra da ligação B-H resultando em um alto recobrimento por espécies H_{ads} e, conseqüentemente, em uma baixa atividade para a adição de grupos oxigenados aos intermediários adsorvidos da BOR. No entanto, quando a adsorção de íons BH_4^- nos sítios ativos for fraca, a quebra da ligação B-H será lenta, com baixo recobrimento por H_{ads} e, dessa forma, grupos oxigenados serão adicionados mais facilmente aos intermediários adsorvidos. Portanto, o avanço nesses passos determina a atividade final: a competição entre as reações 15 e 17 determinará se as espécies 4H_{ads} , geradas nas reações 5 e 10, irão resultar em oxidação ou hidrólise.

A Figura 2 mostra o esquema das competições entre a eletro-oxidação direta de íons borohidreto e a via de hidrólise. A eletro-oxidação direta de BH_4^- irá resultar no máximo de produção de energia e número de elétrons. Entretanto, se a reação seguir a rota de hidrólise,

hidrogênio molecular será formado e, caso o material seja ativo para a eletro-oxidação de hidrogênio, 8 elétrons serão liberados pela reação de oxidação das quatro moléculas de H₂ formadas. Desta forma, caso a reação siga preferencialmente a via de hidrólise e o eletrocatalisador seja ativo para a reação de eletro-oxidação de hidrogênio molecular, o ânodo irá se comportar como uma célula a combustível de hidrogênio e átomos de boro atuarão apenas como carregadores de hidrogênio. Entretanto, é possível observar que essa reação gasta parte da energia química estocada no combustível, devido à reação de hidrólise exotérmica. Quantitativamente, isto representa uma queda na energia de aproximadamente 25%, quando comparada a eletro-oxidação direta de BH₄⁻ a BO₂⁻.² Além disso, é provável que o ânodo apresente uma mistura de potenciais, determinada por ambos os pares redox BH₄⁻/BO₂⁻ e H₂/H₂O. A presença de espécies parcialmente hidrolisadas pode influenciar o potencial de circuito aberto de uma DBFC.⁵

Figura 2 – Esquema da competição entre a reação de eletro-oxidação direta de borohidreto e a reação de hidrólise.



Materiais que são bons candidatos como eletrocatalisadores para a reação de eletro-oxidação de borohidreto, normalmente são ativos também para a reação de hidrólise do combustível. Portanto, é esperado que ambas as reações ocorram em paralelo na superfície do ânodo e que as velocidades de reação aumentem com o uso de materiais de alta área superficial.⁵

Chatenet e colaboradores⁴⁷ estudaram a oxidação direta de BH₄⁻ em solução concentrada de NaOH utilizando eletrocatalisadores de Au e Ag, suportados em carbono, como também, os mesmos metais na forma *bulk* para efeito de comparação. Os autores observaram que o tamanho de partícula afeta diretamente a eletrocatalise da reação, uma vez que o potencial de início da reação (potencial de *onset*) foi 0,1 V menor para os

eletrocatalisadores nanoparticulados, quando comparados aos metais na forma *bulk*. Eles observaram ainda que, para os eletrodos de Ag, é necessária a presença de óxidos superficiais para ativar a reação, fato esse que não foi observado nos eletrodos de Au.

Eletrocatalisadores como Pt, Pd, Au, Ag e Ru apresentam boa atividade catalítica frente à BOR,^{48,49} entretanto a platina promove uma produção descontrolada de H₂, devido à hidrólise de BH₄⁻ (Reação 13), enquanto que o Au requer altos sobrepotenciais para o início da reação.⁴⁹ Além disso, metais nobres podem sofrer desativação, em razão da redução total dos óxidos superficiais para a forma metálica.⁵⁰

Devido ao alto custo e à disponibilidade limitada de metais nobres, muitas pesquisas têm dedicado esforços no desenvolvimento de nanomateriais de baixo custo, para a aplicação em diversas áreas: catálise heterogênea, eletrocatalise, fotocatalise, entre outras, visando sempre a produção em larga escala.^{8,48} Eletrocatalisadores à base de metais de transição (Ni, Co, Cu, Ti, Mn) são candidatos promissores para substituir metais nobres, uma vez que apresentam elevada atividade eletrocatalítica para a eletro-oxidação de BH₄⁻, baixos valores de *onset* e são relativamente baratos.^{28,29,30,37,48,51,52,53,}

Entre os metais de transição, o Ni tem tido destaque como eletrocatalisador na oxidação de BH₄⁻.⁸ De acordo com os resultados de Liu e coautores³⁰, Ni apresentou boa performance como material anódico frente a testes em célula, com potencial de circuito aberto (do inglês, *Open Circuit Potential*, OCP) mais negativo que o observado para os demais materiais analisados (Pd e Pt), entretanto, foram produzidos apenas 4e⁻, onde metade do borohidreto foi convertido em H₂, resultando, assim, em uma baixa eficiência faradaica. Além disso, eletrodos de Ni tendem a sofrer passivação, devido à formação de óxidos superficiais em altos potenciais, o que diminui sua atividade catalítica, conforme é observado em testes de estabilidade.^{8,11}

Zhang e colaboradores desenvolveram eletrodos tridimensionais de Ni com estrutura macroporosa, na qual partículas esféricas de Ni foram eletrodepositadas sobre multicamadas de nanotubos de carbono, aderidas a uma estrutura esponjosa de fibras de poliéster. Os resultados mostraram que esses eletrodos exibiram alta atividade catalítica e boa estabilidade frente à BOR. A densidade de corrente de oxidação atingiu cerca de 300 mA cm⁻² a -0,7 V, utilizando 0,1 mol L⁻¹ de NaBH₄.⁵⁴

O cobalto apresenta grande habilidade na quebra da ligação B-H.¹ Entretanto, há poucos trabalhos na literatura sobre o uso de Co puro para a eletro-oxidação de borohidreto.

Portanto, melhorar a performance catalítica de eletrodos de cobalto puro é de grande relevância para o desenvolvimento de DBFCs de baixo custo e alto desempenho.⁵⁵ Zhang e colaboradores fabricaram eletrodos tridimensionais de cobalto através da eletrodeposição de partículas esféricas de Co em multicamadas de nanotubos de carbono e os resultados mostraram alta atividade eletrocatalítica e estabilidade desses eletrodos para a BOR. De acordo com esses autores, o aumento no desempenho é atribuído à estrutura hierárquica da rede tridimensional, que possibilita a conexão manométrica das partículas de Co em NaBH_4 , fazendo uso pleno de sua área limitada.⁵⁵

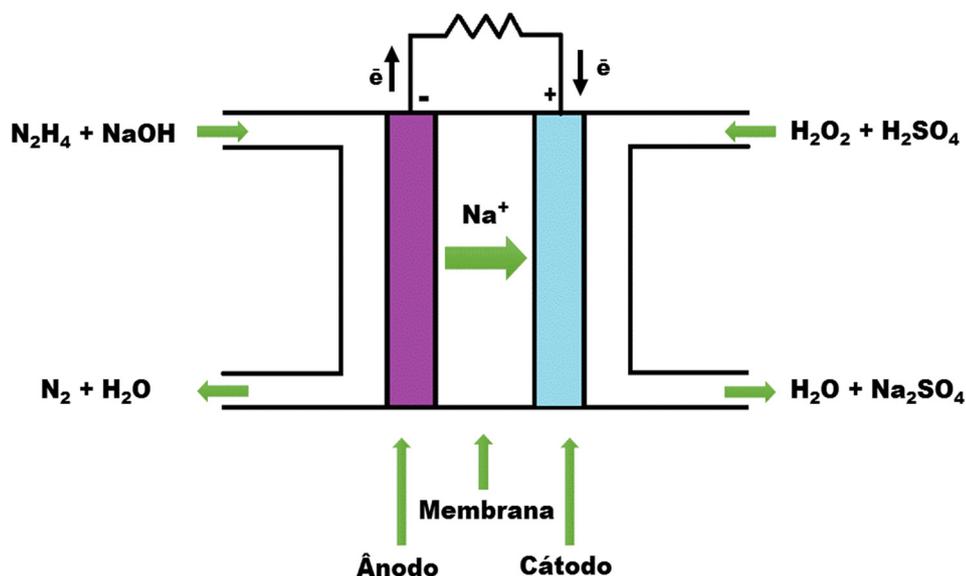
Nanopartículas de Pt-Co, suportadas em carbono, foram sintetizadas e testadas como material anódico em uma DBFC por Yi et al., utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante.²⁸ Os resultados obtidos foram bastante significativos, sendo que o eletrocatalisador com a proporção atômica $\text{Pt}_{67}\text{Co}_{33}/\text{C}$ apresentou a mais alta densidade de potência entre os materiais analisados, aproximadamente $79,7 \text{ mW cm}^{-2}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo superior ao valor obtido para o ânodo de Pt/C que foi de apenas $42,8 \text{ mW cm}^{-2}$.

1.2 Célula a Combustível de Hidrazina Direta –DHFC

1.2.1 Configurações da célula

Uma representação esquemática da célula a combustível de hidrazina direta, utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante, é apresentada na Figura 3.^{22,39} Essa configuração é semelhante à célula a combustível de borohidreto direto/peróxido de hidrogênio, apresentada anteriormente na Figura 1.

Figura 3 – Diagrama esquemático de uma célula a combustível de hidrazina direta, utilizando H_2O_2 como agente oxidante.



A reação de eletro-oxidação da hidrazina (do inglês, *Hydrazine Oxidation Reaction – HzOR*) ocorre no ânodo, conforme a Reação 21. De forma análoga à BOR, o potencial padrão da HzOR é mais negativo que o potencial padrão da HER (Reação 2), e portanto, ocorrerá a evolução de hidrogênio, simultaneamente à oxidação de hidrazina.⁸

Ânodo



No compartimento catódico, ocorre a reação de redução do peróxido de hidrogênio, apresentada anteriormente (Reação 3).³⁷ A reação global para a DHFC é dada pela Reação 22, apresentada abaixo:

Reação Global



Novamente, deve-se considerar a diferença de o potencial (Nernst) que se estabelece devido à diferença de pH através da membrana (0,83 V). Entretanto, em uma DHFC, não há formação de qualquer subproduto sólido (Reação 22), sendo esse fato de fundamental importância no desenvolvimento de células a combustível, visto que, isso facilita a engenharia de fabricação de dispositivo.¹⁹ Semelhantemente à BOR, os produtos da eletro-oxidação de hidrazina – N₂ e H₂O – não são tóxicos ou nocivos ao meio ambiente.⁵⁶ A ausência de átomos de carbono na molécula de hidrazina leva a produção nula de espécies que possam envenenar a superfície dos eletrocatalisadores (ex. CO e outros produtos resultantes da oxidação incompleta de moléculas orgânicas).^{4,12}

1.2.2 Mecanismos da HzOR

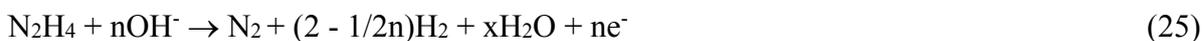
Com base em estudos de espectroscopia de absorção/reflexão na região do infravermelho in situ, em eletrocatalisadores de Ni_{1-x}Zn_x não suportados, Martinez e colaboradores¹² propuseram um mecanismo para a eletro-oxidação de hidrazina, em duas etapas distintas, dependentes do potencial. Na região de baixos potenciais (-0,39 V vs RHE), os autores observaram uma diminuição nas bandas atribuídas às espécies N-H e O-H, sugerindo que, inicialmente, a molécula se adsorve sobre o sítio ativo de Ni, liberando uma molécula de H₂O (Reação 23).



Já em domínio de potenciais intermediários (0,08 V vs RHE), os grupos OH⁻ começam a se aproximar da superfície do eletrodo. Assim que atinge-se o potencial de *onset* da reação, esses grupos OH⁻ oxidam as espécies de hidrogênio adsorvidas, produzindo água e nitrogênio molecular, de acordo com a reação 24:

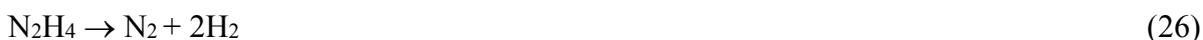


A oxidação completa de hidrazina envolve a transferência de até 4 elétrons, porém esta reação compete com vias paralelas, resultando em uma reação global com menor número de elétrons (Reação 25):¹³



n é um número inteiro entre 0 e 4

As vias puramente químicas (decomposição) produzem N_2 , NH_3 e H_2 , sem qualquer transferência de elétrons (Reações 26, 27 e 28). A coexistência de vias reacionais faradaicas e não-faradaicas tem importantes implicações para a eficiência das DHFCs e representam um grande desafio para a eletrocatalise, uma vez que o combustível é constantemente consumido e decomposto em H_2 e N_2 , mesmo sob condições de OCP.⁵⁶



Particularmente para o caso em que o eletrocatalisador do ânodo é também ativo para a reação de eletro-oxidação de hidrogênio (do inglês, *Hydrogen Oxidation Reaction*, HOR), o hidrogênio produzido pela decomposição química da hidrazina (Reações 26-28) pode ser oxidado paralelamente à hidrazina e, conseqüentemente, aumentar o número total de elétrons (Reação 19).

Diversos metais, como Pt, Pd, Ag, Au, Ni e Co, vêm sendo investigados como eletrocatalisadores anódicos para a reação de eletro-oxidação da hidrazina.^{13,18,56,59} Platina é o eletrocatalisador comumente utilizado para eletro-oxidar pequenas moléculas, sejam orgânicas ou inorgânicas. Aldous e Comptom⁵⁰ investigaram o mecanismo de eletro-oxidação de hidrazina em microeletrodos de Pt e observaram que a reação inicia-se quando a superfície de Pt está parcialmente oxidada. Além disso, notaram que ocorre a desativação do eletrodo, quando ele é mantido em potencial de circuito aberto, estando esse fato associado à remoção

de óxidos residuais via redução por hidrazina. Esta foi a primeira evidência da importância de óxidos na eletro-oxidação de intermediários de hidrazina adsorvidos.

Embora a platina seja um eletrocatalisador bastante eficiente para a eletro-oxidação de hidrazina, ela requer elevado sobrepotencial para o início da reação; ademais, exibe menor densidade de energia que metais não nobres, como Ni e Co.¹² Cobalto e níquel demonstraram altas atividades eletrocatalíticas e baixos valores de potencial de início da reação, e, desta forma, são candidatos promissores para o ânodo.^{57,58} Além disso, testes de durabilidade em célula, mostraram que o ânodo de níquel apresenta excelente estabilidade durante um longo período de tempo. Tanaka e colaboradores observaram ainda que, tanto o níquel quanto o cobalto, quando utilizados como ânodos em uma DHFC, resultaram em densidades de potência superiores à platina.²⁴

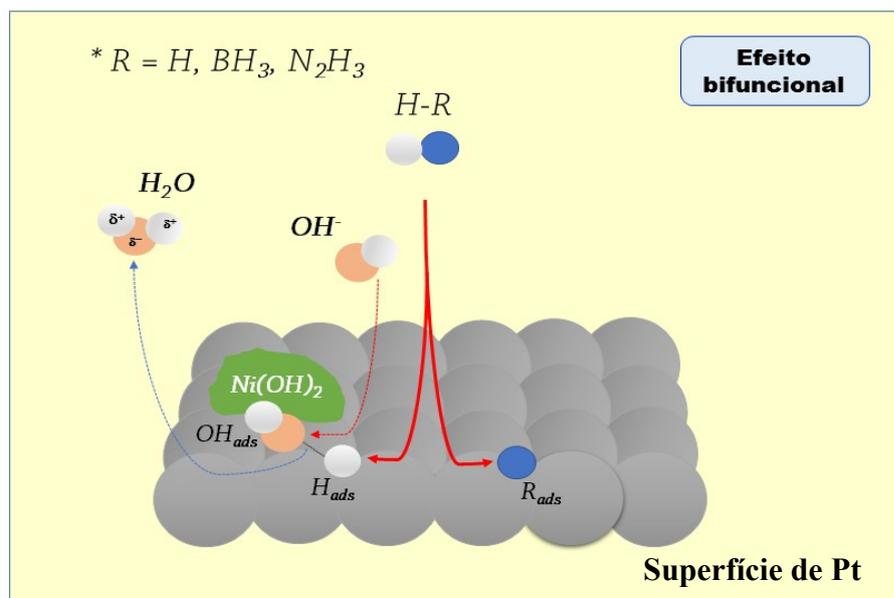
Sanabria-Chinchilla e colaboradores desenvolveram eletrocatalisadores de Ni, Co e NiM (M = Co, Cu, Zn, Fe, Ag, Mn, Zr). Eles observaram que Co exibe baixo potencial de onset, enquanto Ni é mais ativo do que Co apenas em +0,10 V vs RHE, após a ciclagem. Ainda segundo esses autores, o material bimetálico Ni₆₀Co₄₀ apresentou a mais alta atividade eletrocatalítica entre os materiais analisados.⁵⁶

Atualmente, o desenvolvimento de materiais bimetálicos para o ânodo de DHFCs vem sendo amplamente explorado.^{12,23,59,60} O aumento da atividade catalítica, devido à inserção de um outro metal, pode ser atribuído a dois fenômenos distintos. Primeiramente, o efeito bifuncional, o qual está associado a contribuição sinérgica de cada componente do eletrocatalisador, frente a um mecanismo reacional específico; em segundo, o efeito eletrônico que se refere à alteração das propriedades eletrônicas de um átomo promovido por seus átomos vizinhos.¹²

Ye et al.⁵⁹ demonstraram que eletrocatalisador Pd-Ni/CNT apresentou maior atividade eletrocatalítica para a HzOR, quando comparado aos equivalentes monometálicos: Ni/CNT e Pd/CNT, devido ao efeito sinérgico entre níquel e paládio. Já Strmcnik e colaboradores⁶⁰ estudaram o efeito bifuncional de Ni(OH)₂ em platina para a HOR. Segundo estes autores, a oxidação de hidrogênio em soluções alcalinas pode ser favorecida substancialmente em materiais bimetálicos, como Ni(OH)₂/Pt, que possam fornecer sítios ativos tanto para a adsorção dissociativa de hidrogênio (H_{ads}) quanto para a adsorção de OH⁻ (OH_{ads}). Os átomos de Pt fornecem sítios ativos para a adsorção dissociativa de hidrogênio, enquanto que grupos hidroxilas (OH_{ads}) são adsorvidos sobre Ni(OH)₂. As espécies adsorvidas (OH_{ads} e H_{ads}) então,

reagem, produzindo água. O mecanismo proposto por esses autores é apresentado na Figura 4, de forma genérica, podendo ser estendido para outros combustíveis hidrogenados.

Figura 4 – Representação esquemática da quebra da ligação H-R em $\text{Ni(OH)}_2/\text{Pt}$.



Fonte: Adaptação de Oliveira (2016) a partir de STRMCNIK, D., et al., 2013, p. 304.

2 OBJETIVOS

Com base no cenário exposto acima, este trabalho teve como objetivo a síntese, a caracterização e a investigação da atividade eletrocatalítica de nanopartículas monometálicas formadas por níquel e cobalto suportadas em carbono frente à HzOR e BOR. Ademais, foi investigado o efeito de óxidos superficiais para a eletro-oxidação de hidrazina em nanopartículas bimetálicas de Pt decorados por nanopartículas de Ni, suportadas em carbono. O ponto central desse estudo foi avançar na compreensão dos fatores que governam a atividade eletrocatalítica e as vias reacionais para ambas reações, por meio do acoplamento de uma célula eletroquímica com um espectrômetro de massas para medidas *online* dos produtos reacionais.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Síntese dos eletrocatalisadores

3.1.1 Eletrocatalisadores monometálicos: $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ e NiO/C

Para a preparação dos eletrocatalisadores, foi empregado o método de decomposição térmica.^{61,62} Os precursores metálicos, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*Sigma-Aldrich* $\geq 98,0\%$) e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*Sigma-Aldrich* $\geq 98,5\%$) foram solubilizados em água ultrapura ($> 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) e, em seguida, foi adicionado carbono Vulcan XC-72R a esta mistura. Este sistema foi colocado em banho ultrassônico, por 15 minutos. Na etapa seguinte, a mistura foi submetida à evaporação, sob agitação e aquecimento. Por fim, o pó impregnado foi tratado termicamente a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas, em atmosfera oxidante, para a oxidação dos íons metálicos. A proporção atômica nominal de metal:carbono é 10:90.

3.1.2 Eletrocatalisadores bimetálicos de $\text{NiO-Pt}/\text{C}$

Por meio do método de decomposição térmica citado anteriormente, os eletrocatalisadores bimetálicos foram obtidos a partir da impregnação de Ni^{2+} sobre o eletrocatalisador comercial Pt/C (*E-Tek*[®]), com 20% em massa de Pt. Na preparação desses eletrocatalisadores foi utilizado $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (*Sigma-Aldrich*, $\geq 98,5\%$), como precursor metálico, nas proporções atômicas nominais de Ni:Pt: 75:25, 90:10 e 97:3. Esses eletrocatalisadores serão identificados pela proporção atômica de Ni:Pt, seguida da sigla $\text{NiO-Pt}/\text{C}$: 75:25 $\text{NiO-Pt}/\text{C}$, 90:10 $\text{NiO-Pt}/\text{C}$ e 97:3 $\text{NiO-Pt}/\text{C}$.

3.2 Caracterização

3.2.1 Difractometria de Raios X pelo método do pó

Para a análise estrutural dos eletrocatalisadores foi utilizada a técnica de Difractometria de Raios X (*X-Ray Diffraction* – XRD) pelo método do pó. Os difratogramas de Raios X foram obtidos em um equipamento da marca *RIGAKU*, modelo *Multiflex – Última IV*, operando com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). A caracterização das fases cristalinas foi realizada através do programa *Crystallographica Search Match*, tendo como base de dados *Powder Diffraction File* (PDF) para cada fase cristalina, distribuído pelo *International Centre for Diffraction Data* - ICDD. Os valores de tamanho de cristalito foram obtidos a partir da equação de Scherrer ($d = \kappa \lambda / \beta \cos\Theta$).⁶³

3.2.2 Espectrometria de Absorção Atômica

As composições atômicas globais dos eletrocatalisadores bimetálicos NiO-Pt/C foram determinadas pela Espectrometria de Absorção Atômica (*Atomic Absorption Spectrometry*, AAS), utilizando o equipamento da marca *Perkin Elmer*, modelo *PinAAcle 900 F*, operado pelo programa Syngistix. Os percentuais médios elementares para cada elemento químico (Ni e Pt), foram obtidos a partir da média aritmética de medidas, que foram realizadas em três regiões distintas de cada amostra.

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

O estudo morfológico dos eletrocatalisadores monometálicos (NiO/C e $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$) foi realizado através da Microscopia Eletrônica de Transmissão (do inglês, *Transmission Electron Microscopy* - TEM), com um microscópio da marca *JEOL*, modelo *2010*, que utiliza um filamento de LaB_6 , com voltagem de aceleração de 200 kV.

Para a investigação da morfologia das nanopartículas bimetálicas, foram obtidas imagens em campo claro, através da técnica de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (do inglês, *High-Resolution Transmission Electron Microscopy* - HRTEM) e imagens em campo

escuro, por meio da microscopia eletrônica de transmissão e varredura – campo escuro anular de alto ângulo (do inglês, *Scanning Transmission Electron Microscopy - High-Angle Annular Dark Field* –STEM-HAADF), em modo de imagem. As medidas foram realizadas em um microscópio da marca *FEI TECNAI*, modelo *G² F20*, com voltagem de aceleração de 200 kV. Os diâmetros médios de partícula foram determinados a partir da contagem de 400 partículas nas micrografias HRTEM, usando o programa *ImageJ*. Medidas de varredura em linha, utilizando a espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (do inglês, *X-Ray Energy Spectroscopy* – X-EDS), foram realizadas em regiões distintas dos eletrocatalisadores, para analisar a composição química e a distribuição das espécies atômicas nas proximidades das nanopartículas de Pt. Análises quantitativas foram conduzidas nas linhas espectrais Pt-L e Ni-K, usando o fator K fornecido pelo programa TIA.

Previamente à realização das análises, as amostras foram preparadas a partir da dispersão do eletrocatalisador em isopropanol (*Synth*, 99,5%) em banho ultrassônico por 10 minutos. Uma alíquota de 5 μL de suspensão foi depositada sobre uma grade de cobre padrão (*Electron Microscopy Sciences* – EMP), recoberta com um filme fino de carbono.

3.2.4 Espectroscopia de Absorção de Raios X

As características eletrônicas dos átomos de Ni no eletrocatalisador NiO/C foram investigadas através da Espectroscopia de Absorção de Raios X (do inglês, *X-ray Absorption Spectroscopy*), na região de XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*). A análise do estado de oxidação do Ni em função do potencial foi feita na borda K do Ni. As medidas foram realizadas em uma célula eletroquímica de 3 eletrodos. Para a confecção do eletrodo de trabalho, o eletrocatalisador foi disperso em isopropanol e *Nafion 5%* (*Sigma Aldrich*) e, em seguida, submetido à evaporação; posteriormente, o material foi prensado contra uma folha de carbono (*E-Tek*, TGPH-060), resultando em uma carga de $11 \text{ mg}_{\text{Ni}} \text{ cm}^{-2}$. As medidas foram realizadas em diferentes potenciais do eletrodo de trabalho (1,2V, -0,92V e OCP), em relação ao eletrodo de referência Hg/HgO/OH (NaOH 1 mol L⁻¹). Como contraeletrodo, foi utilizada uma tela de Pt.

Os experimentos foram realizados na linha de XAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Um sistema composto por 3 detectores de ionização (incidência I_0 ,

transmitido I_t e referência I_r) foi utilizado para a aquisição de dados. O canal de referência foi utilizado para a calibração interna da posição da borda, usando uma folha do metal puro.

A análise dos dados foi realizada através do programa de processamento de dados Athena. Os espectros foram normalizados, tomando-se como referência um dos pontos de inflexão da oscilação EXAFS.

3.3 Experimentos Eletroquímicos

As suspensões dos eletrocatalisadores foram preparadas utilizando-se 6 mg de catalisador, 30 μL de *Nafion 5%* (*Sigma Aldrich*), 1 mL de isopropanol (*Acros Organics*) e 1 mL de água ultrapura ($>18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). Para a preparação do eletrodo de trabalho, 20 μL da suspensão foram depositados sobre um eletrodo de carbono vítreo de disco rotatório na forma de camada ultrafina, com diâmetro de 5 mm. Os testes eletroquímicos foram conduzidos em uma célula eletroquímica encamisada de três eletrodos, conectada a um potenciostato da marca *AUTOLAB*, modelo *PGSTAT30*. Os experimentos foram conduzidos a 25 °C e 60 °C. O eletrodo de referência utilizado foi $\text{Hg}/\text{HgO}/\text{OH}^- \text{ NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$, enquanto que um fio de Au em espiral foi usado como contra eletrodo. Todos os valores de potencial, apresentados nos resultados, referem-se ao eletrodo de referência $\text{Hg}/\text{HgO}/\text{OH}^- (\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1})$. Voltametrias cíclicas e cronoamperometrias foram obtidas em eletrólito de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ (*Mallinckrodt Chemicals*). Para os experimentos com hidrazina ou borohidreto, N_2H_4 (*Aldrich*, 64-65 %) ou NaBH_4 (*Aldrich* $\geq 98\%$), foram adicionados nas concentrações de 0,1, 0,5 e 1,0 mol L^{-1} . Os voltamogramas foram obtidos em diferentes intervalos de potencial, com intervalo máximo de -1,2 a 0,5 V, sendo apresentados sem a correção da queda ôhmica. A velocidade de varredura empregada em todos os experimentos foi de 20 mV s^{-1} . Previamente a cada experimento, a solução de eletrólito foi purgada com Ar (argônio), por 30 minutos.

Nos experimentos realizados para verificar a influência do H_2 na eletro-oxidação de hidrazina, a solução foi previamente purgada com H_2 puro, por um período de 30 minutos. Nos experimentos realizados para se observar a influência de NH_3 no sistema, foi adicionada uma solução de $\text{NH}_4\text{OH } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, em atmosfera de argônio (Ar). É importante destacar que para a realização desses experimentos, utilizou-se uma concentração menor de hidrazina

0,01 mol L⁻¹, com o intuito de se observar mais cuidadosamente a influência de H₂ e NH₃ no sistema. Ambos os experimentos foram realizados apenas com o eletrocatalisador Co₃O₄/C.

3.4 Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial *online*

A técnica de espectrometria de massas eletroquímica diferencial *online* (do inglês, *Online Differential Electrochemical Mass Spectrometry – Online DEMS*) foi empregada com o objetivo de monitorar a formação dos produtos gasosos, simultaneamente ao monitoramento da corrente faradaica. Um esquema do espectrômetro de massas utilizado é apresentado na Figura 5a. Os experimentos foram conduzidos em uma célula de três eletrodos,^{64,65} de acordo com a Figura 5b.

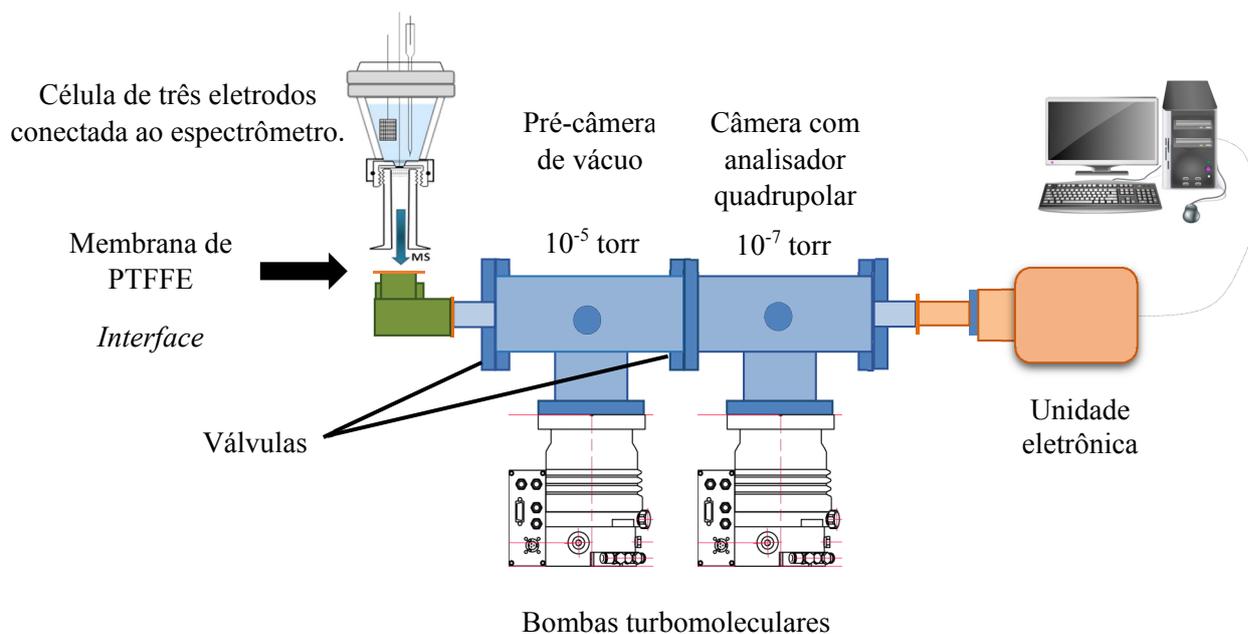
Durante os experimentos de eletro-oxidação de hidrazina, foram realizadas voltametrias cíclicas em eletrólito NaOH 1 mol L⁻¹ e na presença de N₂H₄ a 1 e 0,1 mol L⁻¹ para os eletrocatalisadores monometálicos e bimetálicos, respectivamente. Nesses experimentos foram monitorados os produtos H₂, N₂, NH₃. Já nos experimentos de eletro-oxidação de NaBH₄, foram obtidas voltametrias cíclicas e cronoamperometrias, utilizando os eletrocatalisadores monometálicos, Co₃O₄/C e NiO/C. Os experimentos foram realizados em eletrólito NaOH 1 mol L⁻¹ e na presença de NaBH₄ a 0,1 e 0,5 mol L⁻¹. Para a polarização do eletrodo, durante os experimentos de cronoamperometria, foram escolhidos os potenciais de meia onda das voltametrias cíclicas. Os eletrodos foram polarizados por um período de 5 horas, no potencial escolhido. Nesses experimentos foi monitorado apenas o H₂.

Para a confecção dos eletrodos de trabalho, foi realizada a prensagem de disco de folha de carbono (*E-Tek*, TGPH-060), contra um disco (de mesmo diâmetro) de membrana porosa de PTFE (*Gore-Tex*®) – espessura de 50 nm e diâmetro de poro de 0,02 μm. A prensagem foi realizada a 120 °C, utilizando 6 toneladas de força. Sobre essa folha de carbono, foram então depositados 180 μL de suspensão aquosa do eletrocatalisador, produzindo uma camada fina do eletrocatalisador (Figura 5c). A concentração da suspensão aquosa foi de 3 mg mL⁻¹ (6 mg de eletrocatalisador em 2 mL de água e 80 μL de *Nafion – 5% Sigma Aldrich*). Três discos adicionais de membrana porosa de PTFE foram prensados, manualmente, ao conjunto eletrodo-membrana, estabelecendo a interface entre a célula eletroquímica e o vácuo.

Para a identificação dos produtos gasosos H₂, N₂, NH₃ foram monitorados os sinais de massa/carga $m/z = 2$ (Hidrogênio, H₂⁺), $m/z = 15$ (Amônia, NH⁺), $m/z = 17$ (Amônia, NH₃⁺) e

$m/z = 28$ (Nitrogênio, N_2^+).⁶⁶ Para os sinais de massa, os valores da corrente iônica em potencial de circuito aberto foram tomadas como zero (linha de base).

Figura 5 – (a) Esquema do espectrômetro de massas utilizado, (b) Célula eletroquímica utilizada nos experimentos de DEMS e (c) Imagem do modelo de eletrodo de trabalho utilizado nos experimentos de DEMS.



(a)



(b)



(c)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização

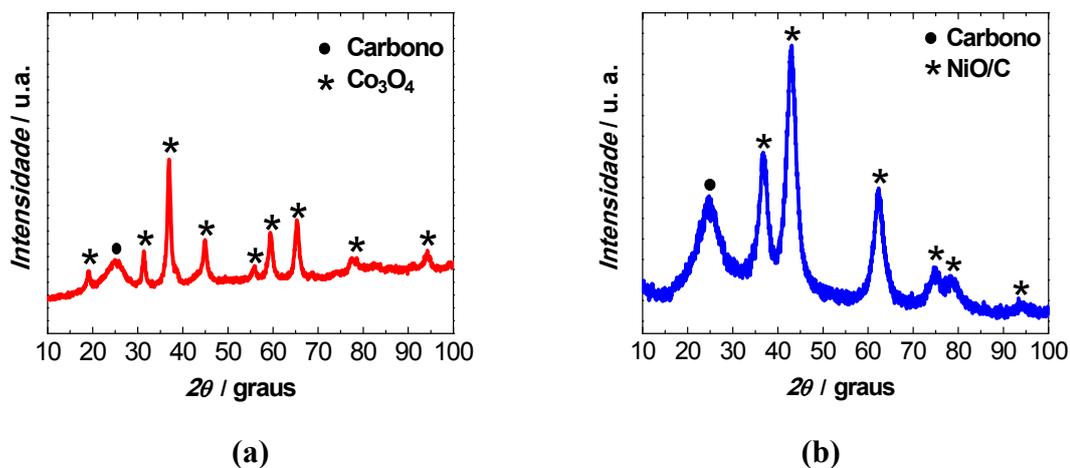
4.1.1 Eletrocatalisadores monometálicos

4.1.1.1 Difractometria de Raios X pelo método do pó

Os difratogramas obtidos para os eletrocatalisadores formados por cobalto e níquel suportados sobre carbono Vulcan estão apresentados na Figura 6, (a e b, respectivamente). Ao analisar o difratograma para o eletrocatalisador de cobalto na Figura 6a, pode-se observar a presença da fase cristalina de Co_3O_4 , identificada pelos picos em $2\theta = 31^\circ, 37^\circ, 56^\circ, 59^\circ, 65^\circ, 77^\circ, 83^\circ$ e 94° (PDF 42-1467). Já no difratograma do eletrocatalisador do níquel, apresentado na Figura 6b, foi identificada a estrutura cúbica cristalina de NiO , com picos característicos em $2\theta = 31^\circ, 37^\circ, 43^\circ, 62^\circ, 75^\circ, 78^\circ$ e 94° (PDF 47-1049). O pico de difração localizado em $2\theta = 25^\circ$, em ambos os difratogramas, corresponde à fase cristalina romboédrica do carbono (PDF 75444), utilizado como suporte nos eletrocatalisadores.

Não foram observados indícios da presença de outras fases cristalinas referentes a outros óxidos e/ou hidróxidos metálicos. Entretanto, a existência dessas espécies não pode ser descartada, uma vez que podem estar presentes na forma amorfa ou em baixas concentrações. Considerando estes resultados, os eletrocatalisadores de cobalto e níquel sobre carbono serão denotados adiante como $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ e NiO/C , que são as fases presentes nos materiais obtidos assim como preparados. Os valores de tamanho médio de cristalito foram calculados através da equação de Scherrer, sendo de aproximadamente 12 e 4 nm para $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ e NiO/C , respectivamente.

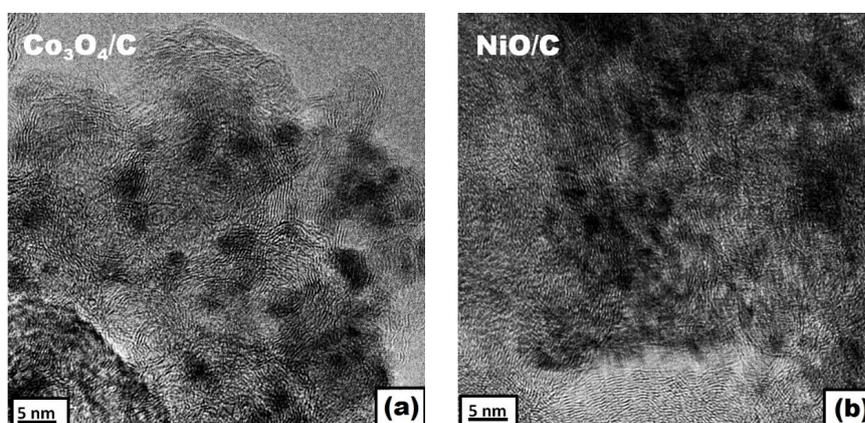
Figura 6 – Difratoograma de Raios X dos eletrocatalisadores monometálicos: (a) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ e (b) NiO/C .



4.1.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As micrografias dos eletrocatalisadores $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ e NiO são apresentadas na Figura 7. É possível observar que a dispersão das nanopartículas sobre o suporte de carbono é bastante heterogênea e que as partículas apresentam basicamente o formato esférico, em ambos os eletrocatalisadores. Devido ao baixo contraste entre as nanopartículas metálicas e o suporte de carbono, não foi possível determinar a distribuição do tamanho de partícula por meio de histogramas.

Figura 7 – Imagens obtidas pela microscopia eletrônica de transmissão dos eletrocatalisadores: (a) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ e (b) NiO/C .



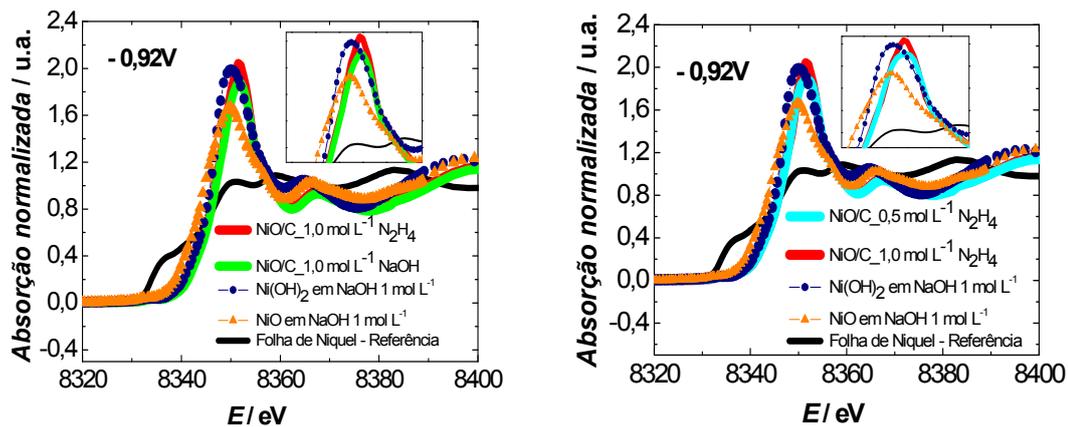
4.1.1.3 Espectroscopia de Absorção de Raios X

Na Figura 8 estão apresentados os espectros obtidos pela técnica de espectroscopia de absorção de Raios X na borda K do Ni, na região de XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*), para o eletrocatalisador NiO/C. Essa região do espectro fornece informações da estrutura eletrônica da superfície do eletrocatalisador. A Figura 8a apresenta os espectros obtidos a $-0,92\text{V}$, para o eletrocatalisador NiO/C em eletrólito ($\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$), na presença de hidrazina ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) e os espectros obtidos para amostras padrões de Ni(OH)_2 , NiO e Ni metálico (folha), em $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. É possível observar que os espectros obtidos para o eletrocatalisador NiO/C na ausência e na presença de hidrazina são semelhantes ao espectro da amostra padrão de Ni(OH)_2 , sugerindo que nessas condições, a superfície do eletrocatalisador está parcialmente recoberta por Ni(OH)_2 . Entretanto, na presença de hidrazina, há um aumento do pico de absorção, evidenciando a possível redução parcial da superfície pela hidrazina.

Na Figura 8b, estão apresentados os espectros obtidos em diferentes concentrações de hidrazina ($0,1$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$), juntamente com os espectros das amostras padrões em $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, a $-0,92\text{V}$. Observa-se que o aumento da concentração de hidrazina promove um aumento na intensidade do pico de adsorção.

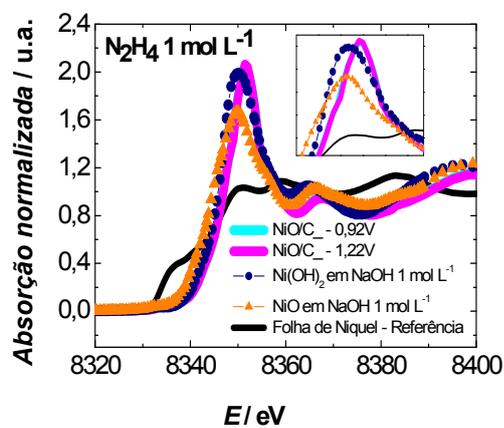
Já na Figura 8c, a variação do potencial aplicado ao eletrodo não representou uma mudança significativa na intensidade de absorção, indicando que a variação da concentração influencia mais diretamente na redução parcial da superfície. Os resultados obtidos mostram que a polarização do eletrodo nos potenciais indicados, possivelmente promove a formação de Ni(OH)_2 , entretanto, evidências concretas da existência da fase metálica (Ni^0) não foram observadas, uma vez que o oxigênio presente no hidróxido metálico promove a retirada de densidade eletrônica dos orbitais 3d do Ni, intensificando o sinal de absorção do Ni(OH)_2 .

Figura 8 – Espectros de XANES na borda K obtidos para o eletrocatalisador NiO/C: **(a)** Em NaOH 1,0 mol L⁻¹ (verde) e N₂H₄ 1,0 mol L⁻¹ (vermelho) **(b)** Em N₂H₄ 0,5 mol L⁻¹ (azul claro) e 1,0 mol L⁻¹ (vermelho) **(c)** A -0,92V (azul claro) e -1,22V (rosa), em N₂H₄ 1,0 mol L⁻¹. Os espectros foram comparados aos espectros de amostras padrão de Ni(OH)₂ (azul marinho), NiO (laranja) e Ni metálico (preto), obtidos em NaOH 1,0 mol L⁻¹.



(a)

(b)



(c)

4.1.2 Eletrocatalisadores bimetálicos

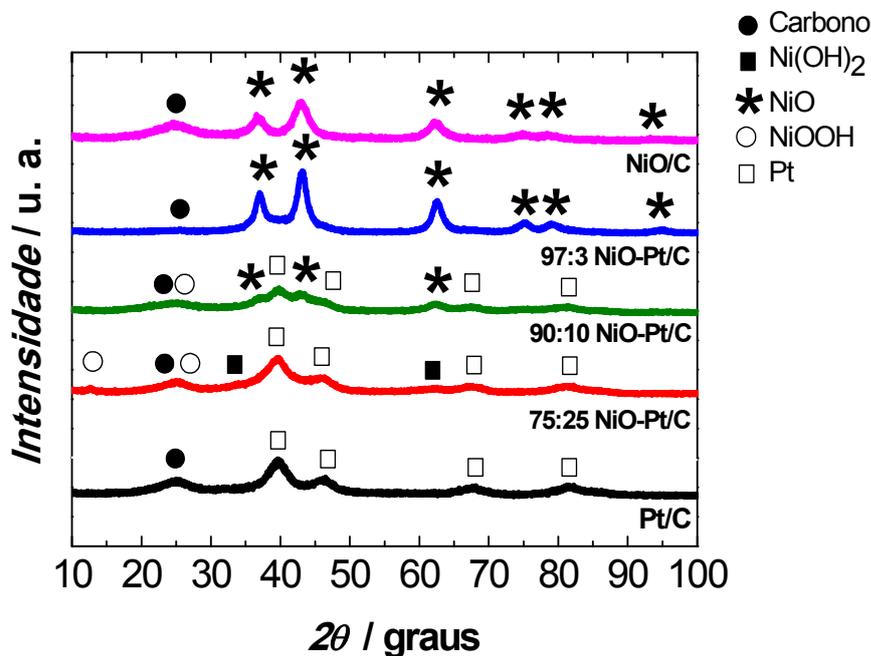
4.1.2.1 Difractometria de Raios X pelo método do pó

Os difratogramas obtidos para os eletrocatalisadores bimetálicos NiO-Pt/C e para os eletrocatalisadores monometálicos de referência, NiO/C e Pt/C são apresentados na Figura 9. No difratograma do eletrocatalisador 75:25 NiO-Pt/C, foram identificadas as fases hexagonais cristalinas do Ni(OH)₂ (PDF 14-117) e do NiOOH (PDF 6-75) e a fase cúbica da Pt (PDF 4-802). O aumento no teor de Ni nos eletrocatalisadores (90:10 e 97:3) promove um aumento gradual na intensidade dos picos da fase cúbica cristalina do NiO (PDF 47-1049), identificada pelos picos em $2\theta = 37^\circ, 48^\circ, 62^\circ, 75^\circ, 78^\circ$ e 94° ; ademais, ocorre uma diminuição na intensidade dos picos de difração das fases cristalinas do Ni(OH)₂, NiOOH e Pt.

A comparação entre os difratogramas mostra que não há mudanças significativas nas posições em 2θ , sendo isto, portanto, uma evidência de que as partículas de NiO e de Pt estão segregadas, ao invés de formarem ligas metálicas de Ni-Pt, o que foi previsto e desejado, ao se utilizar esse método de síntese (este ponto será discutido adiante). Não foram identificadas fases cristalinas atribuídas ao Ni metálico.

A partir dos valores de largura de pico à meia-altura foi possível determinar os tamanhos de cristalito para cada amostra, através da Equação de Scherrer. Observa-se que o tamanho de cristalito da fase cúbica da Pt é aproximadamente 2,8 nm, enquanto que para a fase cristalina de NiO é estimado o valor de 4,4 nm. Não há mudanças significativas nos valores de tamanho de cristalito com o aumento da concentração de Ni nas amostras.

Figura 9 – Difratomogramas de Raios X dos eletrocatalisadores bimetálicos NiO-Pt/C e dos eletrocatalisadores monometálicos de referência, Pt/C e NiO/C.



Fonte: de Oliveira, D. C. et al., 2016, p. 2. Reprodução autorizada pela Elsevier.

4.1.2.2 Espectrometria de Absorção Atômica

As composições atômicas globais dos eletrocatalisadores bimetálicos NiO-Pt/C, determinadas pela Espectrometria de Absorção Atômica, são apresentados na Tabela 1. Os valores correspondem aos percentuais médios elementares de Ni e Pt, respectivamente. É possível observar que as composições atômicas são próximas aos valores nominais, como já seria esperado para o método de impregnação (não há significativa perda de massa), utilizado na síntese desses materiais. A amostra com a composição atômica nominal 75:25 foi a que apresentou maior desvio padrão, indicando que as três regiões escolhidas apresentam entre si maior discrepância nos teores de Ni e Pt, respectivamente.

Tabela 1 – Composições elementares (% atômica) dos eletrocatalisadores NiO-Pt/C, obtidas por Espectrometria de Absorção Atômica.

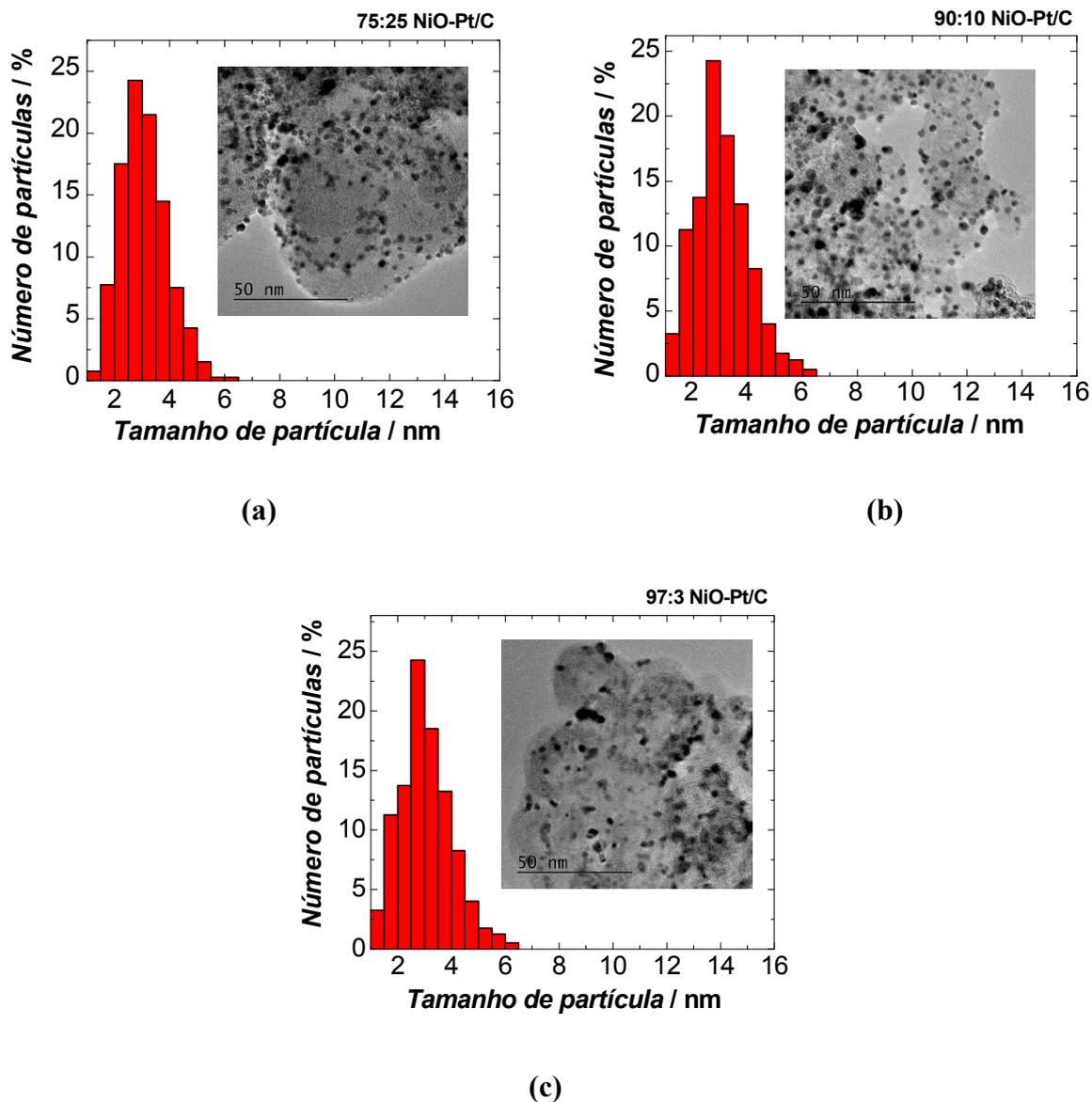
| Composição elementar nominal (% atômica) | Composição elementar determinada (% atômica) | |
|---|---|-----------|
| | Ni | Pt |
| 75:25 | 84.3 ±1.6 | 15.7 ±1.6 |
| 90:10 | 93.3 ±0.1 | 6.7 ±0.1 |
| 97:3 | 99.8 ±0.2 | 0.2 ±0.2 |

Fonte: de Oliveira, D. C. et al., 2016, p. 3. Reprodução autorizada pela Elsevier.

4.1.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Na Figura 10 estão apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (do inglês, *High Resolution Transmission Eletronic Microscopy* – HRTEM), em campo claro, e os respectivos histogramas de distribuição dos tamanhos de partícula para os eletrocatalisadores NiO-Pt/C. É possível observar que a dispersão das partículas metálicas sobre o suporte de carbono é homogênea, seguindo a dispersão originalmente obtida para a platina no material de Pt/C (comercial – não mostrado). A análise dos histogramas obtidos mostram um tamanho médio de partícula entre 2,6 e 3,0 nm, para as três composições de Ni:Pt. Isso mostra que o tamanho médio também não foi alterado em relação ao tamanho do material original de Pt/C (~2,5 – 2,6 nm), de acordo com medidas de HRTEM realizadas previamente.

Figura 10 – Micrografias e histogramas da distribuição dos tamanhos de partícula nos eletrocatalisadores bimetálicos: (a) 75:25 NiO-Pt/C; (b) 90:10 NiO-Pt/C e (c) 97:3 NiO-Pt/C.

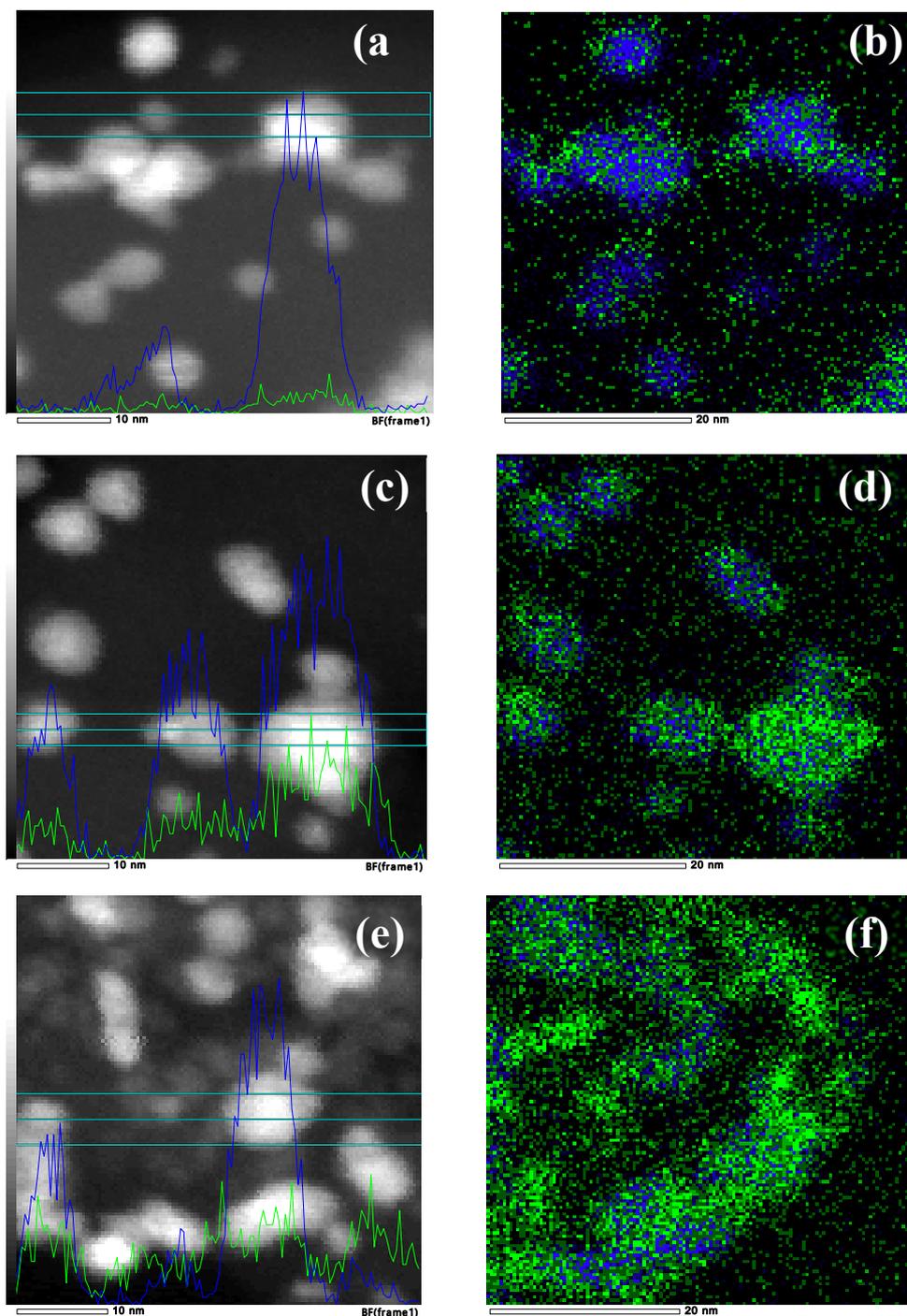


Fonte: de Oliveira, D. C. et al., 2016, p. 3. Reprodução autorizada pela Elsevier.

Foram obtidas micrografias em campo escuro no modo de imagem STEM-HAADF com o objetivo de identificar a distribuição das fases de Ni em relação às nanopartículas de Pt. A Figura 11 mostra a superposição das varreduras em linha sobre as micrografias em campo escuro (**a**, **c**, **e**) e os mapas (**b**, **d**, **f**) para os elementos Ni (verde) e Pt (azul), obtidos pela técnica de X-EDS, nos eletrocatalisadores NiO-Pt/C. Em todos os casos, os sinais de X-EDS mostram que as nanopartículas de Pt estão decoradas por partículas de Ni, sendo que a quantidade de Ni aumenta na sequência $75:25 < 90:10 < 97:3$ Ni:Pt, em concordância com os resultados da Espectrometria de Absorção Atômica apresentados na Tabela 1.

A presença de Ni nas proximidades das nanopartículas de Pt sugere que o método de impregnação, utilizado na síntese dos materiais, favoreceu o contato íntimo entre os dois metais. Ademais, nota-se que há um elevado teor de Ni na amostra 97:3 NiO-Pt/C, o que, possivelmente, poderá dificultar o acesso das moléculas de hidrazina às nanopartículas de Pt (discutido na seção 4.2.2).

Figura 11 – Imagens de STEM-HAADF com a superposição da varredura linear, obtida por X-EDS, para os elementos Pt (azul) e Ni (verde) nos eletrocatalisadores NiO-Pt/C: (a) 75:25; (c) 90:10 e (e) 97:3. Mapas obtidos por X-EDS para os elementos Pt (azul) e Ni (verde), nas regiões correspondentes das imagens de STEM-HAADF: (b) 75:25; (d) 90:10 e (f) 97:3.



Fonte: de Oliveira, D. C. et al., 2016, p. 4. Reprodução autorizada pela Elsevier.

4.2 Experimentos Eletroquímicos

4.2.1 Eletrocatalisadores monometálicos

4.2.1.1 Eletro-oxidação de hidrazina

A Figura 12a apresenta os voltamogramas obtidos para o eletrocatalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ em NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (preto) e em solução de N_2H_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaOH}$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (vermelho), a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Como pré-tratamento da voltametria, o potencial do eletrodo foi mantido em $-1,2 \text{ V}$ (potencial de início do voltamograma) por 30 s , para a redução, pelo menos parcial, do eletrocatalisador. A varredura de baixos para altos potenciais (varredura direta) (*inset* da Figura 12a) mostra dois processos de oxidação: **A1** (ombro) e **A2**, entre $-0,9 \text{ V}$ e $-0,5 \text{ V}$, referentes à oxidação do cobalto metálico para $\text{Co}(\text{OH})_2$ e CoO , respectivamente, de acordo com Finkelstein et al. e Chinchila et al.^{11,56} O ombro localizado em aproximadamente $-0,01 \text{ V}$ (**A3**) pode ser atribuído ao início da formação de espécies mistas $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ (Co_3O_4), enquanto que o pico intenso em $0,15 \text{ V}$ (**A4**) corresponde à total formação de espécies Co^{III} (CoOOH ou Co_2O_3). De acordo com Finkelstein e colaboradores,¹¹ o pico que se inicia em aproximadamente $0,3 \text{ V}$ (**A5**) é atribuído à formação de Co^{IV} (possivelmente CoO_2). Na varredura reversa (para baixos potenciais), do mesmo voltamograma, nota-se a existência de dois processos de redução: o primeiro, localizado em aproximadamente $0,02 \text{ V}$ (**C1**), que corresponde à redução de CoO_2 e o segundo, localizado em $-0,15 \text{ V}$, associado à redução das espécies CoOOH , Co_2O_3 e Co_3O_4 , com redução residual ocorrendo até $-0,4 \text{ V}$.¹¹ Para esta velocidade de varredura, não foi possível observar o processo de redução das espécies $\text{Co}(\text{OH})_2$ e CoO , previsto em potenciais próximos de $-0,9 \text{ V}$.^{11,56}

De acordo com o voltamograma obtido para o eletrocatalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$, na presença de N_2H_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (curva em vermelho na Figura 12a), o potencial de *onset* para a HzOR é de aproximadamente $-1,0 \text{ V}$. Estudos realizados por Finkelstein e colaboradores¹¹ propõem a existência de Co metálico próximo ao potencial de $-1,0 \text{ V}$, sendo esperada a passivação parcial da superfície por hidróxidos/óxidos de cobalto, a partir de $-0,9 \text{ V}$. Uma análise mais detalhada da varredura direta mostra que a corrente de eletro-oxidação permanece positiva para potenciais acima de $-0,6 \text{ V}$, sendo um indício de que espécies que começaram a ser oxidadas em baixos potenciais, continuam a ser oxidadas, mesmo que em menor extensão. Já na região de altos potenciais, observa-se uma corrente de oxidação bastante elevada, com a

presença de ruídos, devido à formação de bolhas (produtos reacionais). Na varredura reversa, não é observada corrente de oxidação em potenciais inferiores a $-0,47\text{V}$, sugerindo a não reposição de espécies ativas (fase metálica e/ou hidróxidos, como discutido acima) na superfície do eletrodo, neste domínio de tempo (possivelmente devido à irreversibilidade do CoO).¹¹

Na Figura 12b são apresentados os voltamogramas cíclicos para o eletrocatalisador NiO/C em $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (preto) e em solução de $\text{N}_2\text{H}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (azul), a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. (O pré-tratamento também foi aplicado para este caso). Em experimentos adicionais (não mostrados aqui), feitos com pré-tratamento em $-1,2 \text{ V}$, houve o aparecimento de um pico de oxidação em aproximadamente $-0,7 \text{ V}$, que foi associado à oxidação de Ni metálico para Ni(OH)_2 . O pico de oxidação em $0,49\text{V}$ (**A1**) refere-se à oxidação de Ni(OH)_2 a NiOOH .¹¹ Na varredura reversa, a espécie NiOOH é reduzida de volta para Ni(OH)_2 em aproximadamente $0,39 \text{ V}$ (**C1**). É possível observar, ainda, um processo de redução limitado, em $-0,26 \text{ V}$, que não foi possível fazer uma atribuição segura. Possivelmente, este processo tem relação com a presença de traços de oxigênio molecular dissolvido.⁶⁷

Conforme observado no voltamograma obtido para o eletrocatalisador NiO/C , em $\text{N}_2\text{H}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (curva em azul na Figura 12b), a HzOR tem início somente em $-0,33 \text{ V}$. Por outro lado, quando a reação é conduzida a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de hidrazina e a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, apresentada na Figura 13, tem-se um aumento significativo da eletrocatalise, com um onset de reação em $-0,9 \text{ V}$.^{11,56} Possivelmente, em altas concentrações de hidrazina e em alta temperatura, a hidrazina reduz o níquel para uma mistura de níquel metálico e hidróxido de níquel. Isso significa que a HzOR , em potenciais baixos, é eletrocatalisada por um efeito bifuncional entre a superfície de níquel metálico e de hidróxido de níquel. Um paralelo pode ser feito com o comportamento do cobalto, mas, neste caso, como a atividade eletrocatalítica já é observada em baixos potenciais, é possível que o cobalto metálico já esteja presente, mesmo na ausência de hidrazina. Em altos potenciais, onde se observa aumento brusco da corrente de eletro-oxidação, a reação passa a ser eletrocatalisada por óxidos de níquel ou de cobalto que são, possivelmente, mais reativos que os correspondentes hidróxidos, para a reação com hidrazina, seguindo um mecanismo de mediação de elétrons. Este assunto será adicionalmente discutido na seção de materiais bimetálicos e na seção de estudo por espectrometria de massas.

Semelhantemente à eletro-oxidação de hidrazina em $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ (curva em vermelho, na Figura 12a), no eletrocatalisador NiO/C , a corrente de oxidação mantém-se positiva ao longo de toda a varredura direta, tornando-se mais elevada com a formação de NiOOH , em altos potenciais. Durante a varredura reversa, a corrente mantém-se positiva na presença de NiOOH , entretanto, torna-se nula abaixo de $-0,23\text{ V}$, sugerindo que a redução parcial ou total para $\text{Ni}(\text{OH})_2$, leva à desativação do eletrodo.

Figura 12 – Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrocatalisadores: (a) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ e (b) NiO/C , em $\text{NaOH } 1,0\text{ mol L}^{-1}$ (preto) e em solução de $\text{N}_2\text{H}_4 0,1\text{ mol L}^{-1} + \text{NaOH } 1,0\text{ mol L}^{-1}$ (vermelho), 20 mV s^{-1} , em eletrodo de disco rotatório estático e a $25\text{ }^\circ\text{C}$. Insets: Ampliação dos voltamogramas obtidos em $\text{NaOH } 1,0\text{ mol L}^{-1}$.

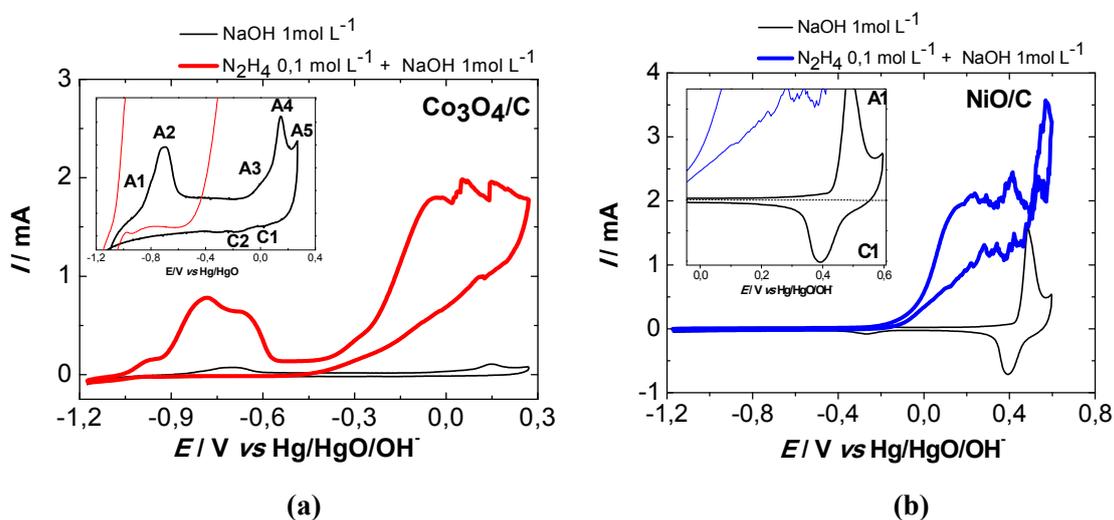
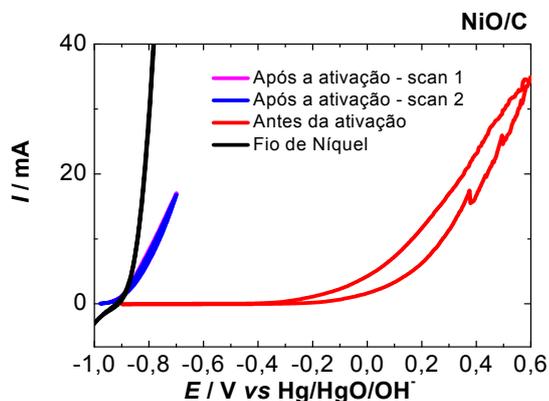


Figura 13 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrocatalisador NiO/C em solução de $\text{N}_2\text{H}_4 1,0\text{ mol L}^{-1} + \text{NaOH } 1,0\text{ mol L}^{-1}$, 20 mV s^{-1} , em eletrodo de disco rotatório estático, a $60\text{ }^\circ\text{C}$, antes (vermelho) e após (azul e rosa) reativação em $-1,2\text{ V}$, por 10 minutos. O voltamograma de um fio de níquel (preto), obtido a $1,0\text{ mol L}^{-1} + \text{NaOH } 1,0\text{ mol L}^{-1}$ e a $60\text{ }^\circ\text{C}$, foi adicionado para efeito de comparação.



A Figura 14 compara o comportamento electrocatalítico dos electrocatalisadores $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ e NiO/C , na presença de hidrazina $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (a e b, respectivamente). Em ambas as temperaturas, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ apresentou menor potencial de *onset* para a HzOR, quando comparado ao NiO/C . Em particular, a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 14b), o electrocatalisador NiO/C apresentou um pequeno pico de oxidação a $-0,7 \text{ V}$, porém nenhuma atividade electrocatalítica considerável abaixo de $-0,2 \text{ V}$, estando em conformidade com os resultados obtidos por Chinchila e coautores.⁵⁶ A atividade electrocatalítica do electrocatalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ se sobressai à do electrocatalisador NiO/C , em termos do potencial de *onset*, porém as correntes de electro-oxidação são da mesma ordem de magnitude, em domínio de altos potenciais.

Assim, como mencionado anteriormente, é possível que altas atividades electrocatalíticas em baixos potenciais sejam alcançadas somente em condições com alto conteúdo superficial de níquel ou cobalto metálico. Isso pode ser alcançado quando se faz o uso de hidrazina em altas concentrações, como mostrado na Figura 15. É possível observar que, ao aumentar a concentração de N_2H_4 para $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e conduzir a reação a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, tem-se um aumento bastante significativo da corrente de electro-oxidação de hidrazina, para ambos os electrocatalisadores. Além disso, há uma diminuição no potencial de *onset* da HzOR, sendo esse efeito mais pronunciado no electrocatalisador NiO/C .

Figura 14 – Voltamogramas cíclicos obtidos para os electrocatalisadores $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ (vermelho) e NiO/C (azul), em N_2H_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, 20 mV s^{-1} , a diferentes temperaturas: (a) $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e (b) $60 \text{ }^\circ\text{C}$. As medidas foram realizadas em eletrodo de disco rotatório estático.

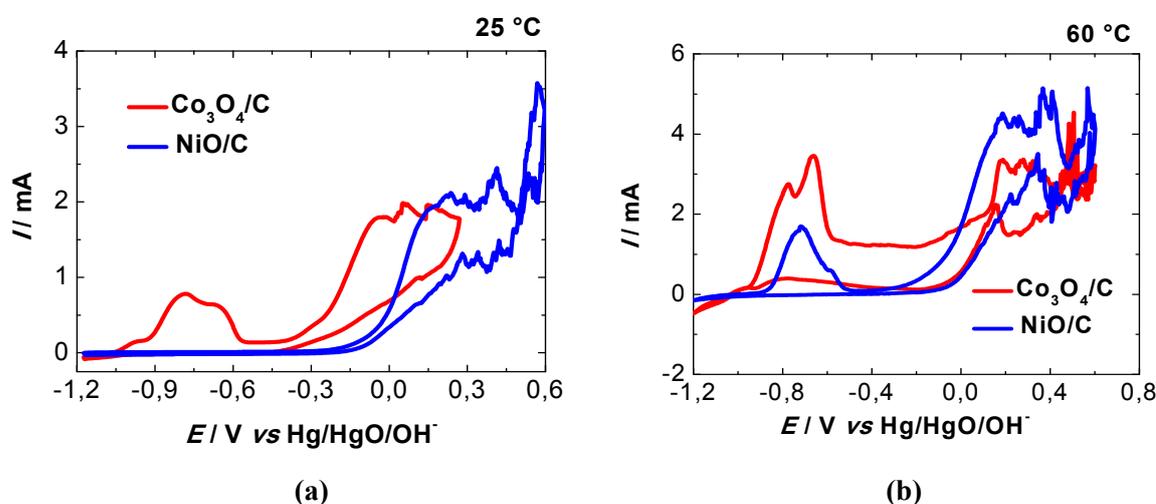
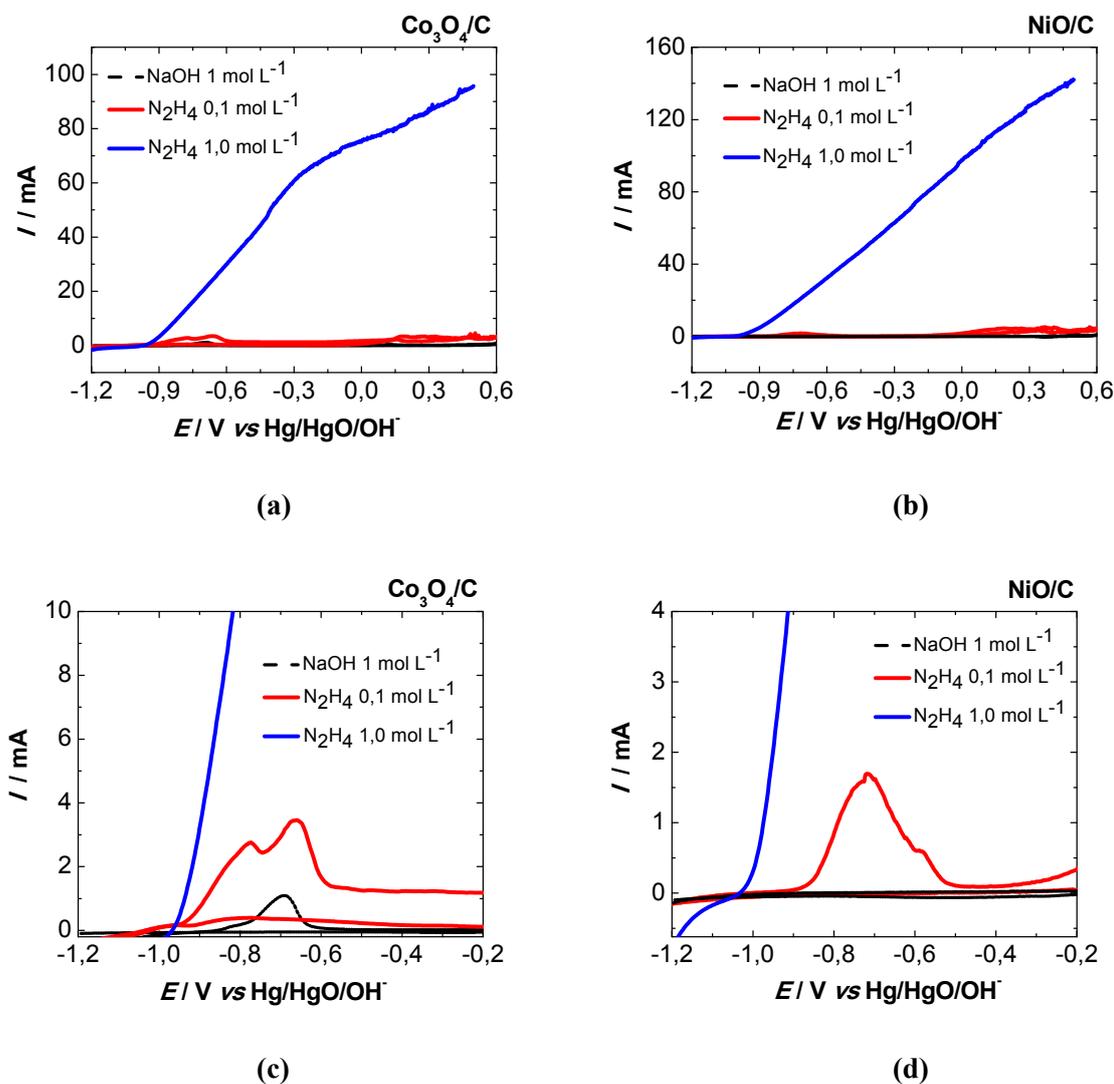


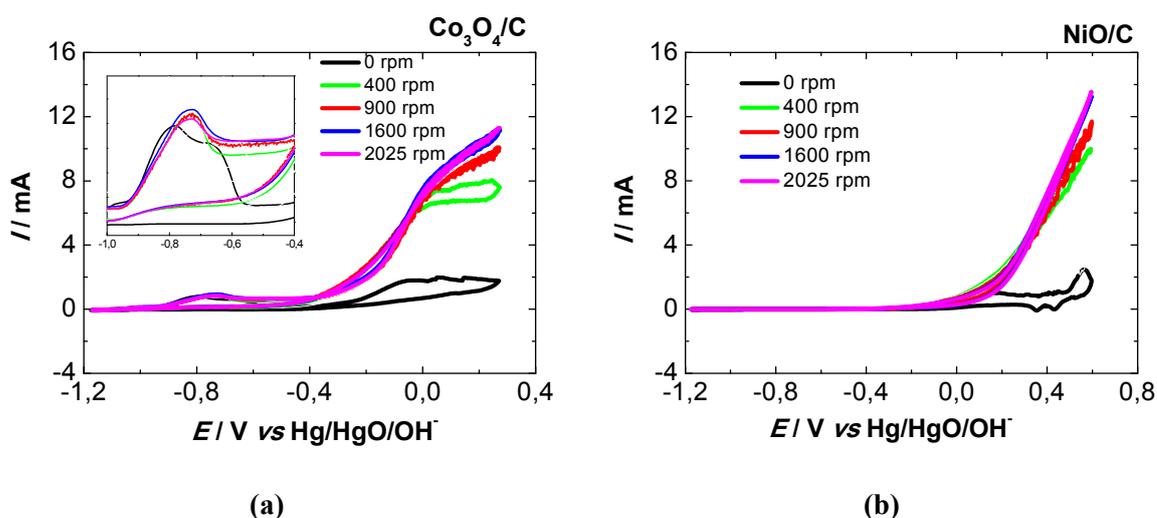
Figura 15 – Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrocatalisadores: **(a)** $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ e **(b)** NiO/C , em NaOH 1 mol L^{-1} (preto) e em diferentes concentrações de N_2H_4 : $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (vermelho) e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (azul); **(c)** e **(d)** Ampliação das Figuras 15(a) e 15(b), no intervalo de $-1,2 \text{ V}$ a $-0,2 \text{ V}$. Os experimentos foram realizados a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, em eletrodo de disco rotatório estático e na velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .



A Figura 16 apresenta os voltamogramas obtidos para os eletrocatalisadores $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ e NiO/C (a e b, respectivamente), em N_2H_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, em diferentes velocidades de rotação do eletrodo. Nota-se que, para ambos eletrocatalisadores, não há dependência da corrente de oxidação em função da velocidade de rotação do eletrodo, sugerindo que, nesta concentração de hidrazina, não há limitação da cinética de reação

puramente por transporte de massa. Assim, em todo o domínio de potenciais, o controle é por ativação ou por controle misto de ativação/transporte de massa.

Figura 16 – Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrocatalisadores: **(a)** $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ e **(b)** NiO/C , em N_2H_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, 20 mV s^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, em diferentes velocidades de rotação do eletrodo. *Inset* Fig. 16a: Ampliação do domínio de baixos potenciais.

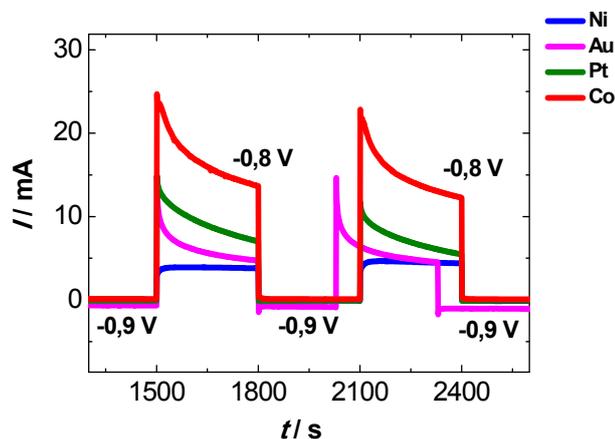


Com o objetivo de se verificar tendências de atividade e de estabilidade, foram realizados experimentos subsequentes de cronoamperometria no mesmo potencial para Ni e Co bulk (no formato de fios em espirais) em N_2H_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A Figura 17 apresenta o resultado das últimas curvas cronoamperométricas obtidas após 10 polarizações iniciais no mesmo potencial ($-0,8 \text{ V}$), sem controle por transporte de massa. As curvas obtidas para fios de Pt e de Au foram incluídas para comparação. Os resultados mostram que o Co apresenta maior atividade eletrocatalítica, entretanto, mostrou gradual perda de atividade ao longo da polarização. Em contrapartida, o Ni apresentou menor atividade, mas a maior estabilidade dentre os metais investigados.

Os motivos relacionados com a estabilidade do Ni ou da instabilidade do Co ainda são desconhecidos, mas é possível que estejam relacionados com diferenças entre o grau de acúmulo de intermediários reacionais adsorvidos, principalmente aqueles com um átomo de nitrogênio; entretanto, este fato ainda é pouco conhecido. Estes resultados, aliados ao resultados de estabilidade obtidos por Asazawa e colaboradores,¹⁶ motivaram a escolha do Ni

como o metal não nobre para a incorporação nos eletrodos bimetálicos a base de Pt (próxima seção).

Figura 17 – Curvas de cronoamperometria obtidas para os fios de Co, Ni, Pt e Au em solução de N_2H_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.



A influência da presença de H_2 na eletro-oxidação de N_2H_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, sobre o electrocatalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$, é apresentada na Figura 18. Nota-se que o electrocatalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ não apresentou qualquer atividade electrocatalítica detectável para a reação de oxidação do hidrogênio. Os voltamogramas na presença de H_2 (curvas em vermelho) e na presença de Argônio (curvas em preto) não apresentam diferenças significativas entre si. Contudo, foi observado um pequeno aumento na corrente de oxidação do pico localizado em $-0,7 \text{ V}$, no voltamograma obtido em eletrólito $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, na presença de H_2 . É provável que ocorra a hidratação parcial de CoO a $\text{Co}(\text{OH})_2$, o qual é rapidamente oxidado a CoO , devido ao potencial do eletrodo, o que explicaria o ligeiro aumento da corrente de oxidação nesse potencial.

Ao comparar os voltamogramas, apresentados na Figura 18a, com o voltamograma obtido para o electrocatalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ a $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ N}_2\text{H}_4$ (curva azul na Figura 19), fica nítido que a corrente de oxidação, em baixos potenciais, não é puramente capacitiva, tendo influência de processos faradaicos. Uma explicação plausível para esse fato é que, no domínio de baixos potenciais, o metal na sua forma reduzida (ou com baixo recobrimento por OH_{ads}) favoreça a adsorção dissociativa da molécula de hidrazina, promovendo assim, sua eletro-oxidação.^{41,68} Do mesmo modo, o electrocatalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ não apresentou atividade electrocatalítica detectável para a oxidação de NH_3 no intervalo de potencial analisado,

conforme pode ser observado na Figura 20. Portanto, a amônia produzida por decomposição química da hidrazina deverá permanecer em solução, não sofrendo readsorção seguida por eletro-oxidação.

Figura 18 – Voltamogramas cíclicos para o electrocatalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$: (a) Em solução de NaOH 1 mol L^{-1} , saturada com Argônio (preto) e com H_2 (vermelho) e (b) Em solução de N_2H_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH 1 mol L^{-1} , saturada com Argônio (preto) e H_2 (vermelho). Os experimentos foram realizados a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, em eletrodo de disco rotatório estático e na velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . A linha tracejada representa $I = 0$.

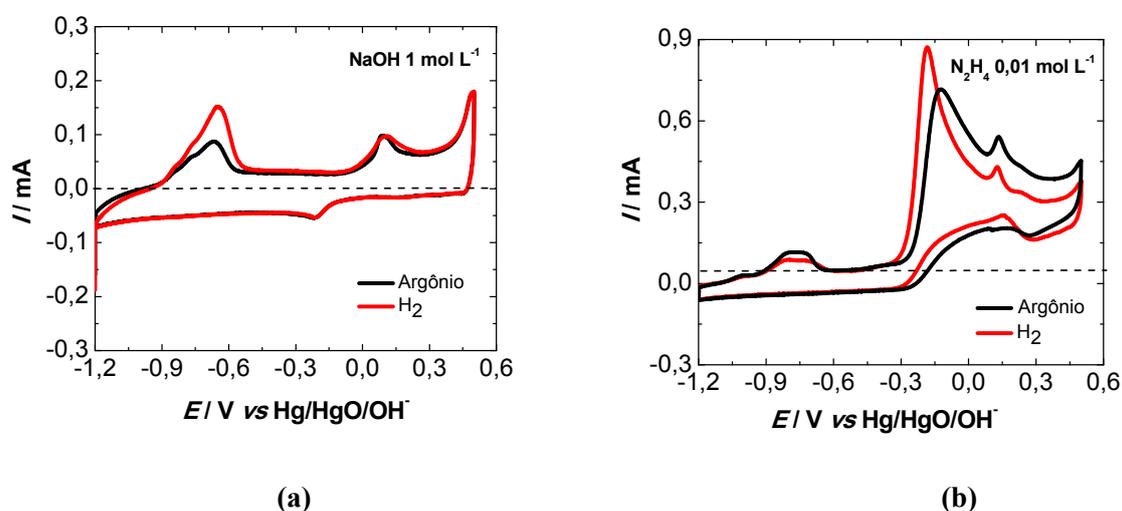


Figura 19 – Voltamogramas cíclicos para o electrocatalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$, em solução de NaOH 1 mol L^{-1} , saturada com Argônio (preto) e H_2 (vermelho), e em solução de N_2H_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH 1 mol L^{-1} (azul). As curvas foram obtidas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, em eletrodo de disco rotatório estático e na velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . A linha tracejada representa $I = 0$.

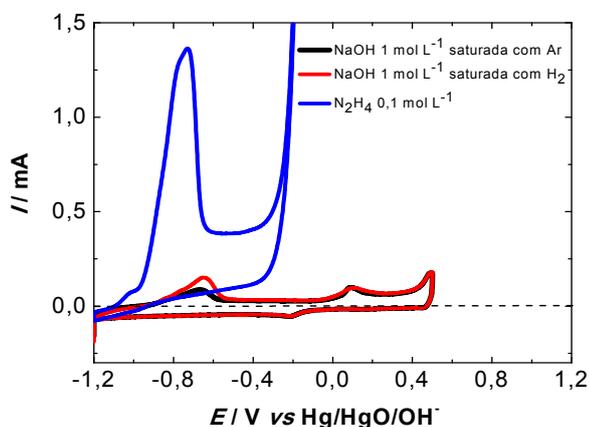
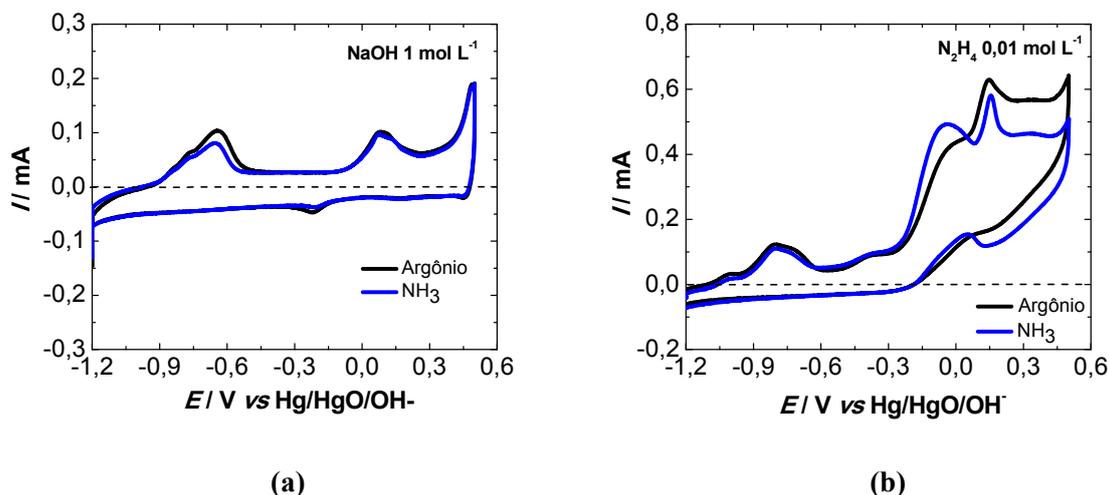


Figura 20 – Voltamogramas cíclicos para o electrocatalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$: **(a)** Em solução de NaOH 1 mol L^{-1} , saturada com Argônio (preto) e com NH_3 (azul) e **(b)** Em solução de N_2H_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaOH}$ 1 mol L^{-1} , saturada com Argônio (preto) e NH_3 (azul). Os experimentos foram realizados a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, em eletrodo de disco rotatório estático e na velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . A linha tracejada representa $I = 0$.



4.2.1.2 Eletro-oxidação de borohidreto de sódio

A Figura 21a apresenta os voltamogramas obtidos para electrocatalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ em eletrólito NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (preto) e em solução de NaBH_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaOH}$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (vermelho), a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Ao contrário do NiO/C , o electrocatalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ apresenta alta atividade electrocatalítica para a BOR, ao longo de todo o intervalo de potencial analisado, com potencial de *onset* para a reação de $-1,1 \text{ V}$. A corrente de oxidação permanece positiva, sugerindo a ocorrência de processos faradaicos ao longo desse amplo intervalo de potencial. Ao observar o *inset* na Figura 21a, nota-se que o início da reativação do eletrodo de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$, a partir de $0,0 \text{ V}$, ocorre após o processo de redução de CoO_2 (C1). Durante a reativação, a corrente de oxidação sobe bruscamente a partir de $-0,3 \text{ V}$, quando os óxidos superficiais CoOOH , Co_2O_3 e Co_3O_4 , já foram parcialmente reduzidos a CoO e a $\text{Co}(\text{OH})_2$ (C2).¹¹

Os voltamogramas obtidos para o electrocatalisador NiO/C , em eletrólito NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (preto) e em solução de NaBH_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaOH}$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (azul), a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, são mostrados na Figura 21b. Nesse electrocatalisador, o potencial de *onset* para a BOR é em aproximadamente $-0,6 \text{ V}$ e, semelhantemente ao observado no perfil voltamétrico do electrocatalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$, a corrente permanece positiva até o segundo processo de oxidação.

De acordo com Finkelstein e colaboradores,¹¹ é bastante provável que a superfície seja mista nessa região de potencial, com a presença de níquel metálico e recobrimento parcial da superfície por Ni(OH)₂, o que justificaria a atividade eletrocatalítica observada. Na varredura reversa, observa-se a reativação do eletrodo de NiO/C em 0,02 V, sendo provável que nesse potencial, NiOOH tenha sido reduzido parcialmente a Ni(OH)₂.¹¹ Contrariamente ao observado para hidrazina, o pré-tratamento realizado com polarização a -1,2 V, na presença de íons borohidreto 1,0 mol L⁻¹ e a 60 °C, (Figura 22) não resultou em uma ganho significativo de atividade eletrocatalítica. Assim, a baixa atividade do níquel para a BOR em baixos potenciais não tem relação com a baixa quantidade de sítios de níquel metálicos disponíveis para a adsorção.

Figura 21 – Voltamogramas cíclicos obtidos para os electrocatalisadores: (a) Co₃O₄/C e (b) NiO/C, em eletrólito NaOH 1,0 mol L⁻¹ e em NaBH₄ 0,1 mol L⁻¹ + NaOH 1,0 mol L⁻¹, 20 mV s⁻¹ e a 25 °C. As medidas foram obtidas em o eletrodo estático. *Insets*: Ampliação dos voltamogramas obtidos em eletrólito NaOH 1,0 mol L⁻¹.

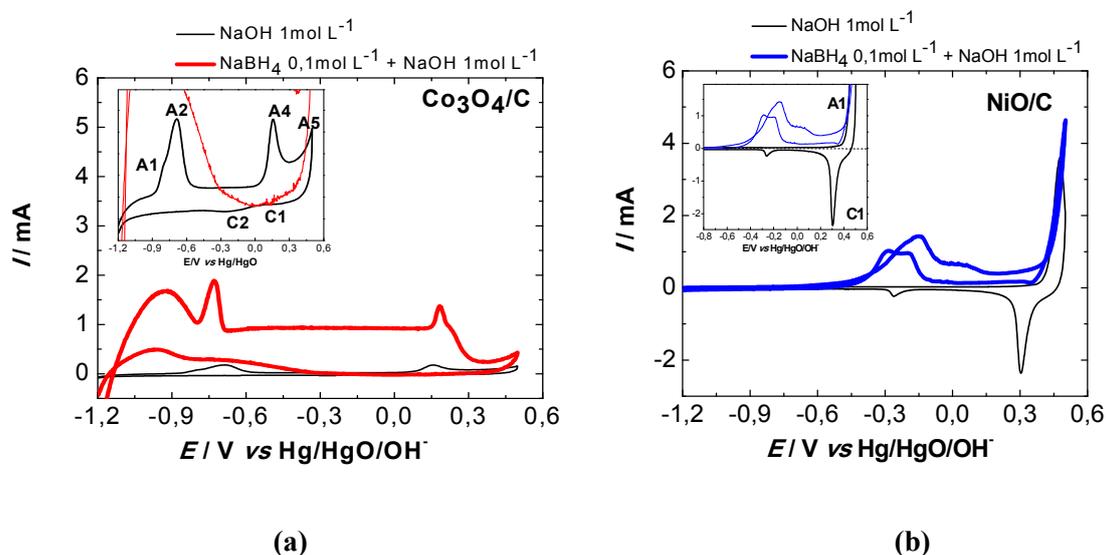
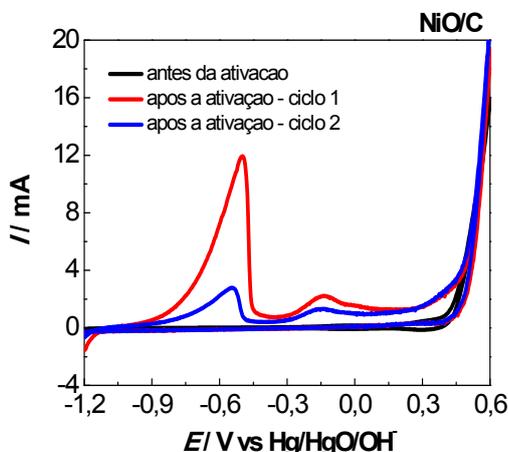
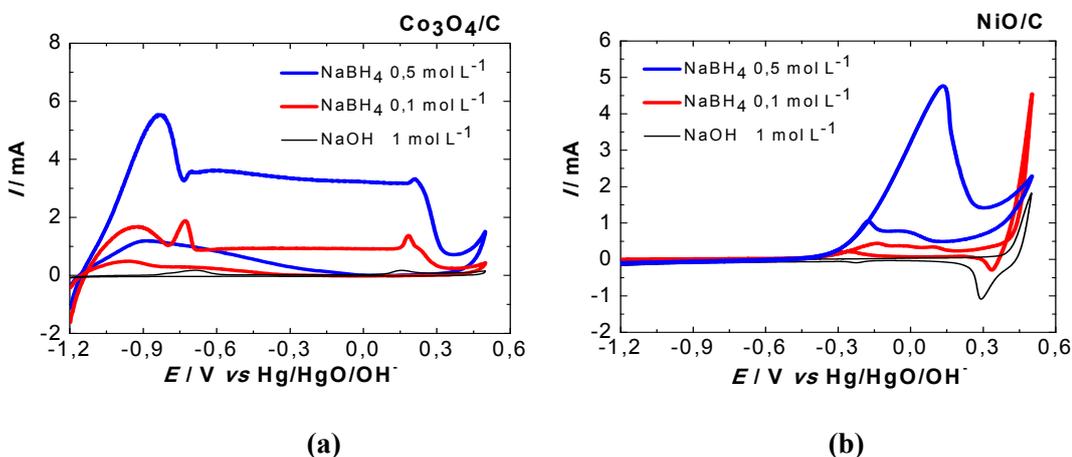


Figura 22 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o electrocatalisador NiO/C em solução de NaBH₄ 1,0 mol L⁻¹ + NaOH 1,0 mol L⁻¹ (vermelho), 20 mV s⁻¹, em eletrodo de disco rotatório estático, a 60 °C, antes e após reativação em -1,2 V, por 10 minutos.



A Figura 23 compara o comportamento electrocatalítico dos electrocatalisadores Co₃O₄/C e NiO/C, (a e b, respectivamente), em diferentes concentrações de NaBH₄: 0,1 mol L⁻¹ (vermelho) e 0,5 mol L⁻¹ (azul), a 25 °C. Em ambos electrocatalisadores, a corrente de electro-oxidação aumenta com a concentração de NaBH₄, mas não há diminuição do potencial de início de reação, em concordância com a não observação do fenômeno de ativação por redução da superfície, mostrado na Figura 22.

Figura 23 – Voltamogramas cíclicos para os electrocatalisadores: **(a)** Co₃O₄/C e **(b)** NiO/C, em eletrólito NaOH 1 mol L⁻¹ (preto) e em diferentes concentrações de NaBH₄: 0,1 mol L⁻¹ (vermelho) e 0,5 mol L⁻¹ (azul). Os experimentos foram realizados a 25 °C, em eletrodo de disco rotatório estático e na velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹.



A estabilidade do eletrocatalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ para a BOR foi investigada inicialmente, através da técnica de voltametria cíclica (Figura 24), por meio de múltiplos ciclos, obtidos dentro do intervalo de -1,2 V a -0,3 V. Nota-se a desativação parcial do eletrodo, após os vinte ciclos. Para um estudo mais detalhado do processo de desativação do eletrodo de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ em solução de NaBH_4 , foram obtidos voltamogramas cíclicos e curvas de cronoamperometria (Figura 25a e b, respectivamente), antes e após a polarização do eletrodo em -1,3V por 10 minutos. Nesse potencial, não há a ocorrência da BOR e estima-se que, os óxidos formados na varredura anódica, sejam reduzidos durante esse processo de reativação da superfície.

Ao observar a Figura 25a, nota-se a desativação do eletrocatalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$, na região de baixos potenciais, como é possível observar entre o primeiro (preto) e o vigésimo voltamograma (azul). Esse resultado está em concordância com aquele apresentado na Figura 24, entretanto, após a reativação da superfície em -1,3 V, a atividade inicial é totalmente recuperada (vermelho). As curvas de cronoamperometria em -1,0 V, obtidas antes e após o processo de reativação a -1,3 V, são apresentadas na Figura 25b. Em todos os casos, observa-se o decaimento da corrente de oxidação com o tempo. Quando o experimento é simplesmente parado e reiniciado, sem qualquer pré-tratamento (preto), a corrente inicia-se no valor final do primeiro experimento (azul). Por outro lado, quando o eletrodo é submetido à reativação em -1,3 V, por 10 minutos (vermelho), a corrente de oxidação inicial atinge um valor muito próximo ao valor inicial da corrente do primeiro experimento (azul), mostrando a total recuperação da atividade eletrocatalítica do eletrodo de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$.

Os resultados apresentados nas Figuras 24 e 25 sugerem que a desativação do eletrodo esteja associada à formação de óxidos e outras espécies, tais como, boretos na superfície do eletrodo, que bloqueiam a superfície do eletrodo. Entretanto, ao polarizar o eletrodo em -1,3 V, por 10 minutos, é possível que essas espécies na superfície do eletrodo sejam eletrorreduzidas e a atividade eletrocatalítica seja regenerada ao seu valor inicial.

É importante destacar que, durante a realização dos experimentos de cronoamperometria, foi possível observar a geração de hidrogênio na superfície do eletrodo, provavelmente resultante da reação de hidrólise de NaBH_4 . Esse resultado é uma evidência da formação de NiB ou CoB (boreto de níquel ou cobalto), que são conhecidos por serem ativos para a catálise da reação de hidrólise de NaBH_4 .^{69,70} Estes resultados mostram que, apesar destes metais serem ativos para a BOR, uma vez que são não nobres e, assim, reativos, sofrem reações cineticamente irreversíveis com o boro, levando à desativação. Assim, os

experimentos devem ser feitos tendo-se ciência de que estes eletrocatalisadores reagirão quimicamente os longo do curso da eletrocatalise da BOR.

Figura 24 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrocatalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$, em solução de NaBH_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH 1 mol L^{-1} , 20 mV s^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. As medidas foram realizadas em eletrodo de disco rotatório estático. Na figura são apresentados o primeiro (vermelho) e o vigésimo ciclo (azul).

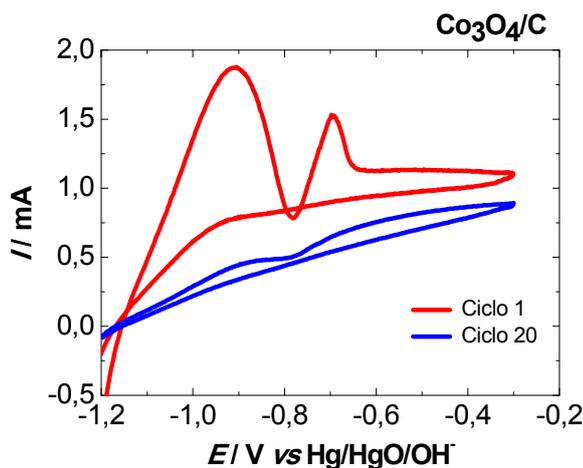
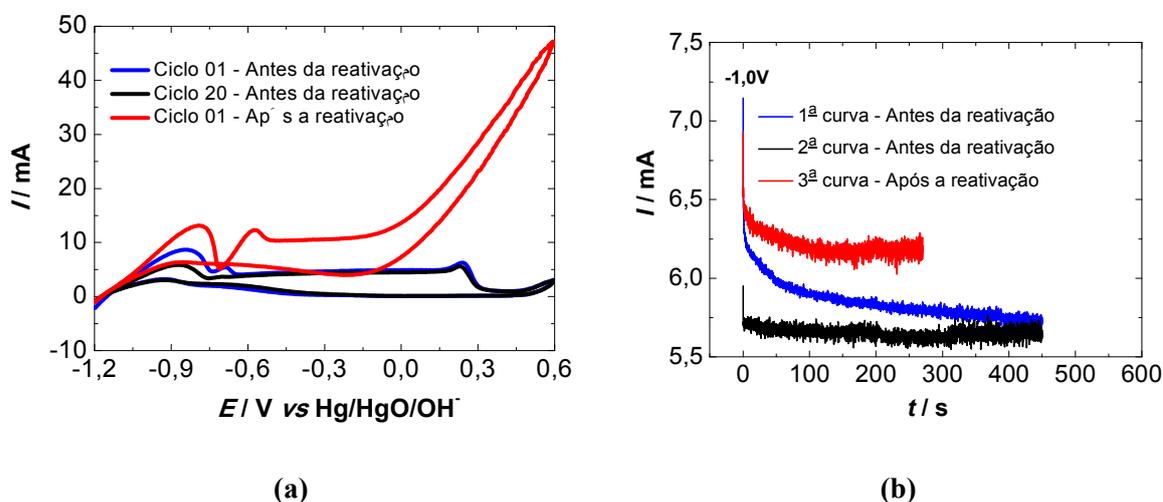


Figura 25 – (a) Voltamogramas cíclicos e (b) Curvas de cronoamperometria para o eletrocatalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$, em solução de NaBH_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH 1 mol L^{-1} , obtidos antes (curvas em azul e preto) e após o pré-tratamento de reativação da superfície (curva em vermelho). Os voltamogramas cíclicos foram obtidos na velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} e em eletrodo estático. A reativação da superfície foi realizada através da polarização do eletrodo a $-1,3 \text{ V}$ por 10 minutos, previamente à polarização em $-1,0 \text{ V}$, a 1600 rpm. Todos os experimentos foram realizados a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.



4.2.2 Eletrocatalisadores bimetálicos

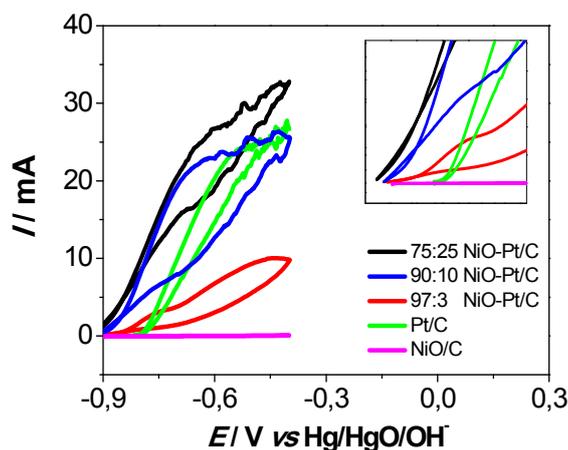
4.2.2.1 Eletro-oxidação de hidrazina

A Figura 26a mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrocatalisadores bimetálicos NiO-Pt/C, em N_2H_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Os voltamogramas obtidos para os eletrocatalisadores monometálicos NiO/C (rosa) e Pt/C (verde) foram incluídos para efeito de comparação. O *inset* na Figura 26a apresenta a ampliação da região do potencial de *onset* para os eletrocatalisadores investigados. É possível observar que a presença de Ni nas proporções atômicas 75:25 e 90:10 induz a uma aceleração notável da reação de eletro-oxidação da hidrazina, em potenciais consideravelmente baixos, quando comparados aos resultados obtidos para Pt/C e NiO/C, respectivamente. De acordo com a ordem de início da HzOR, a seguinte ordem de atividade eletrocatalítica pode ser observada: 75:25 NiO-Pt/C > 90:10 NiO-Pt/C > Pt/C > 97:3 NiO-Pt/C > NiO/C. O eletrocatalisador NiO/C apresenta atividade eletrocatalítica quase nula nessas condições de temperatura e concentração de hidrazina. Para melhor visualização, a tendência das atividades eletrocatalíticas em função da composição atômica dos eletrocatalisadores é apresentada na curva Volcano (Figura 26b).

A comparação entre as correntes faradaicas, obtidas durante experimentos de cronoamperometria para a HzOR sobre eletrodos de 75:25 NiO-Pt/C e Pt/C é apresentada na Figura 27. Nota-se que a atividade do eletrocatalisador 75:25 NiO-Pt/C permanece alta durante a polarização, quando salta-se do potencial de circuito aberto (OCP) para $-0,7 \text{ V}$. Além disso, o aumento na atividade eletrocatalítica, proporcionado pela adição de óxidos de níquel a Pt/C, não desaparece em condições de estado estacionário, o que demonstra que o eletrocatalisador não é fortemente afetado nessas condições.

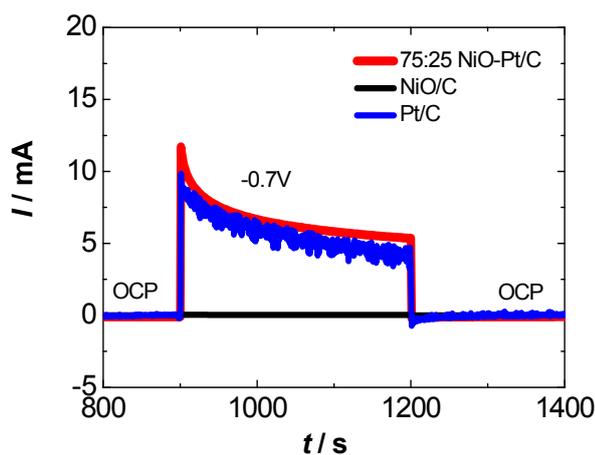
Estes resultados apontam claramente para uma possível interação entre os átomos de platina e os hidróxidos de níquel, por meio do efeito bifuncional, favorecendo a HzOR, em domínio de baixos potenciais, conforme foi observado por Strmcnik e colaboradores⁶⁰ nos estudos para a HOR, em eletrodos formados por depósitos de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ em Pt *bulk*. Este efeitos será adicionalmente discutido na seção 4.4.

Figura 26 – Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrocatalisadores bimetálicos NiO-Pt/C, em N_2H_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, em eletrodo estático, a 20 mV s^{-1} e a 25°C . Os voltamogramas obtidos para os eletrocatalisadores monometálicos NiO/C (rosa) e Pt/C (verde) foram incluídos para efeito de comparação. *Inset*: ampliação da região do potencial de *onset*, para os eletrocatalisadores investigados.



Fonte: de Oliveira, D. C. et al., 2016, p. 5. Reprodução autorizada pela Elsevier.

Figura 27 – Curvas de cronoamperometria para os eletrocatalisadores 75:25 NiO-Pt/C, NiO e Pt/C em N_2H_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, a 25°C . Todas as curvas foram obtidas em eletrodo de disco rotatório a 900 rpm.



4.4 Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial *online*

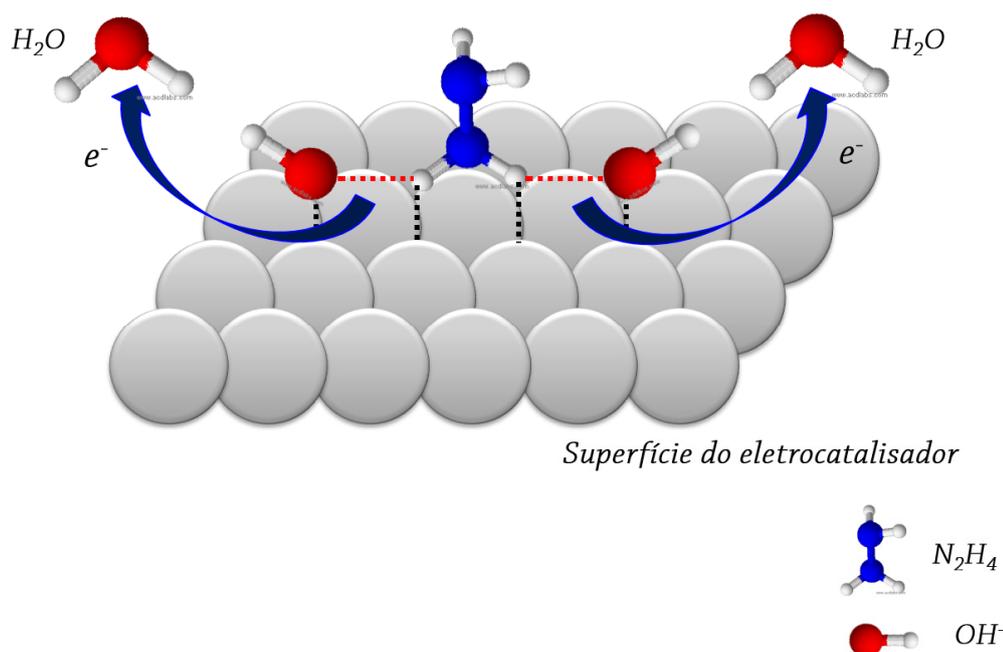
4.4.1 Eletrocatalisadores monometálicos

4.4.1.1 Eletro-oxidação de hidrazina

As Figuras 30 a 32 apresentam os voltamogramas cíclicos referentes às correntes faradaica e iônica, para a eletro-oxidação de N_2H_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, sobre os eletrocatalisadores $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ e NiO/C , respectivamente, obtidos durante experimentos eletroquímicos de DEMS *online*. Para ambos eletrocatalisadores, o sinal de massa para N_2 , produto da via de eletro-oxidação da hidrazina, segue o perfil da corrente faradaica.^{56,26} Em circuito aberto, pode ocorrer a completa adsorção dissociativa da hidrazina (Figura 28), a qual produz H_{ads} (Reação 29)^{68,71,72}.



Figura 28 – Esquema ilustrativo do mecanismo de adsorção dissociativa para hidrazina, provável em domínio de baixos potenciais.



Os hidrogênios adsorvidos podem sofrer recombinação, formando H₂ (Reação 15). Adicionalmente e, de forma paralela, é possível a ocorrência da reação de eletro-oxidação completa ou incompleta de hidrazina (Reações 24 e 25), acoplada com a eletrorredução da água (Reação 2), produzindo H₂, como descrito por Jusys e colaboradores.³⁶



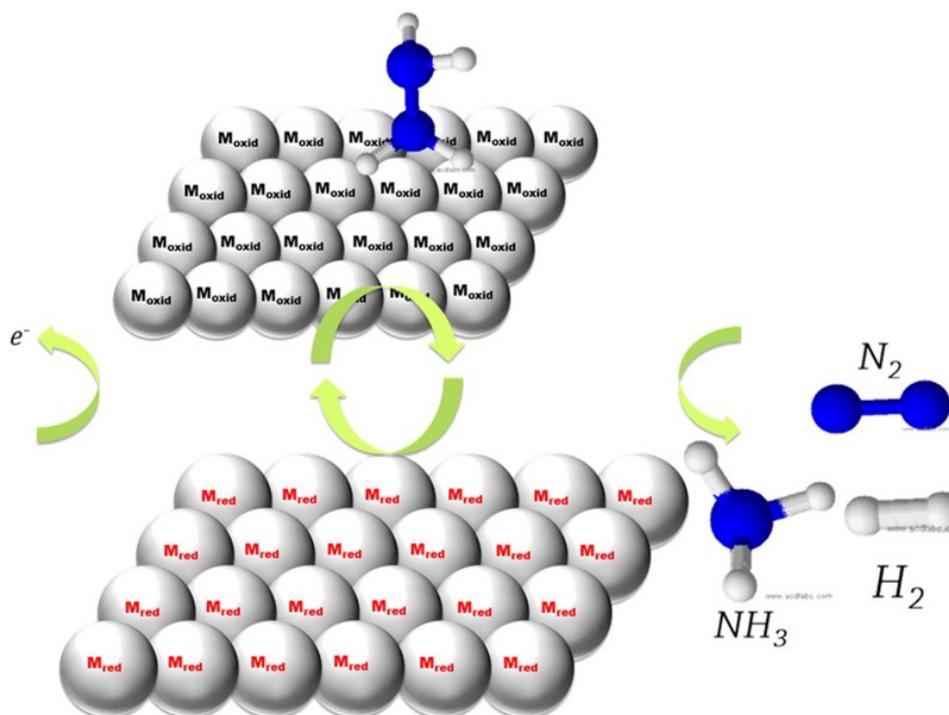
Embora pouco claro nos resultados de DEMS para os dois eletrocatalisadores, o sinal de NH₃ pode estar presente em OCP e este sinal pode ser proveniente de um acoplamento similar ao de produção de H₂, mas agora, com a redução eletroquímica de hidrazina, como apresentado na Reação 30; ou seja, a eletro-oxidação de hidrazina em um sítio, acoplado com a eletrorredução de uma segunda molécula de hidrazina, no mesmo ou em um sítio metálico diferente:



Em potenciais logo acima do OCP, espécies H_{ads} na superfície de ambos os eletrocatalisadores (a recombinação H_{ads} + H_{ads}, torna-se menos provável), devido a sua eletro-oxidação por OH_{ads} (Reação 17) na superfície do Ni ou do Co), tem-se o aumento da corrente faradaica e este aumento de corrente é acompanhado pelo aumento das correntes iônicas de formação de N₂.

A produção de H₂ e de NH₃ segue um perfil ligeiramente diferente do N₂ em baixos sobrepotenciais, mas os sinais tornam-se semelhantes em altos sobrepotenciais.⁶⁸ Nesse domínio de potencial, é bastante provável a presença predominante de óxidos de Ni ou de Co, e a HzOR ocorre via mecanismo mediado (Figura 29), no qual moléculas de hidrazina promovem a redução de óxidos metálicos da superfície, sendo oxidada e levando o metal ao estado metálico ou mais reduzido. Isso é seguido pela eletro-oxidação do metal, transferindo elétrons e regenerando o óxido metálico, o que fecha o ciclo de mediação redox, de acordo com as reações 31 a 34.^{68,71,72}

Figura 29 – Esquema ilustrativo do mecanismo mediado para hidrazina, provável em domínio de altos potenciais.



M_{oxi} – Superfície metálica oxidada

M_{red} – Superfície metálica reduzida

Portanto, nestas condições, é possível que a reação de eletro-oxidação completa de hidrazina ocorra com alto grau de extensão somente em baixos sobrepotenciais (abaixo do pico de formação de hidróxidos superficiais). Em altos potenciais, a reação predominante é a de eletro-oxidação incompleta e opera por meio de um mecanismo de mediação de elétrons.



e



Seguido por:



e



Alternativamente, ou em paralelo ao cenário exposto acima, em altos potenciais, onde óxidos metálicos estão presentes, é possível a ocorrência de reações de eletro-oxidação incompleta da hidrazina, que envolvem a formação de N₂, H₂ e de NH₃, seguindo as reações 35 a 39:

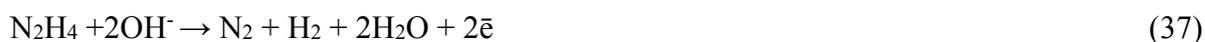


Figura 30 – Voltamogramas cíclicos obtidos nos experimentos de DEMS *online* para a eletro-oxidação de hidrazina a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ sobre o eletrocatalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$: (a) corrente faradaica, (b) corrente iônica referente ao fragmento de massa $m/z = 2$ (H_2^+), (c) corrente iônica referente ao fragmento de massa $m/z = 28$ (N_2^+) e (d) corrente iônica referente ao fragmento de massa $m/z = 17$ (NH_3^+). Os experimentos foram realizados na velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

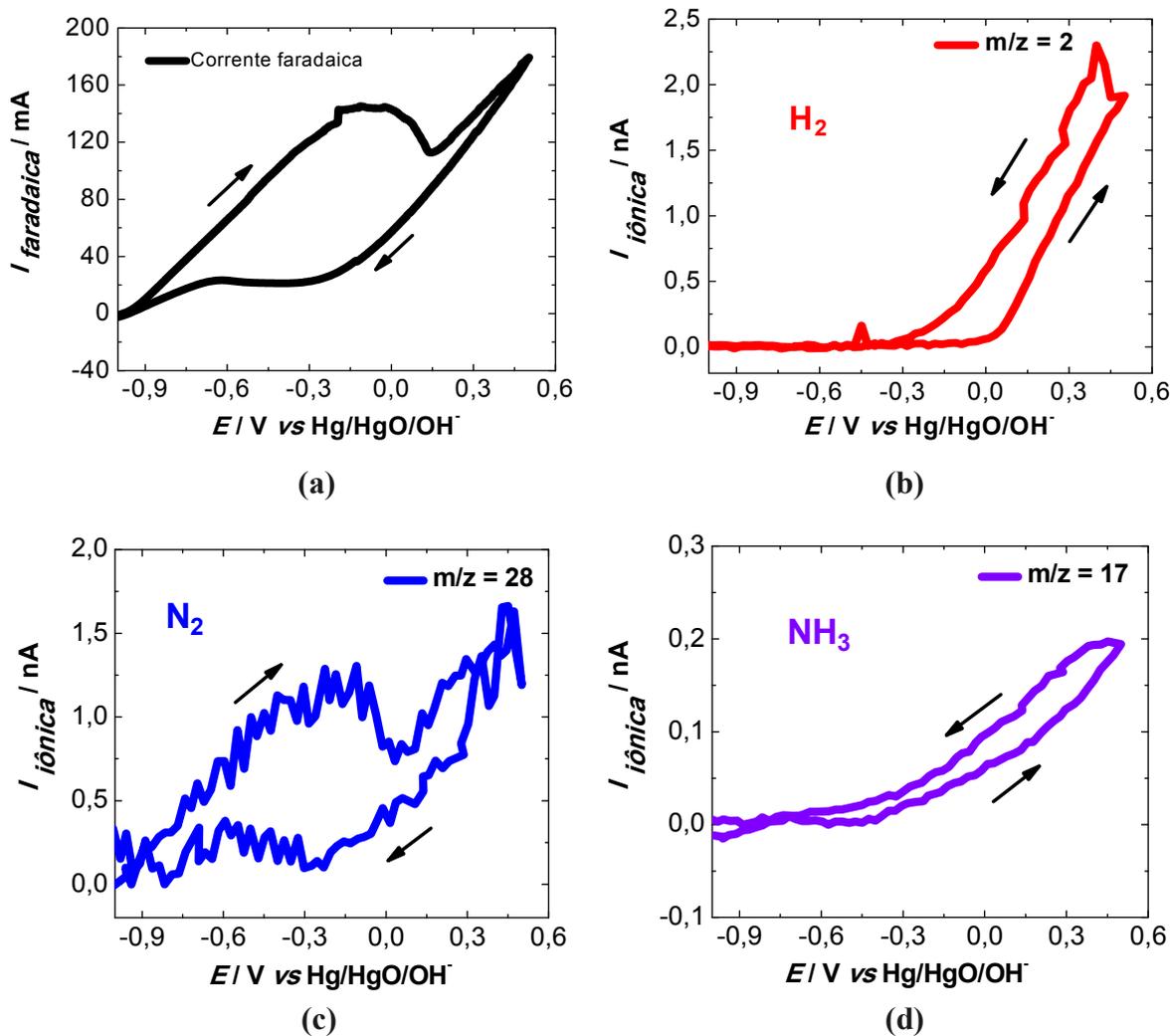


Figura 31 – Voltamogramas cíclicos obtidos nos experimentos de DEMS *online* para a eletro-oxidação de hidrazina a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ sobre o electrocatalisador NiO/C: (a) corrente faradaica, (b) corrente iônica referente ao fragmento de massa $m/z = 2$ (H_2^+), (c) corrente iônica referente ao fragmento de massa $m/z = 28$ (N_2^+) e (d) corrente iônica referente ao fragmento de massa $m/z = 17$ (NH_3^+). Os experimentos foram realizados na velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

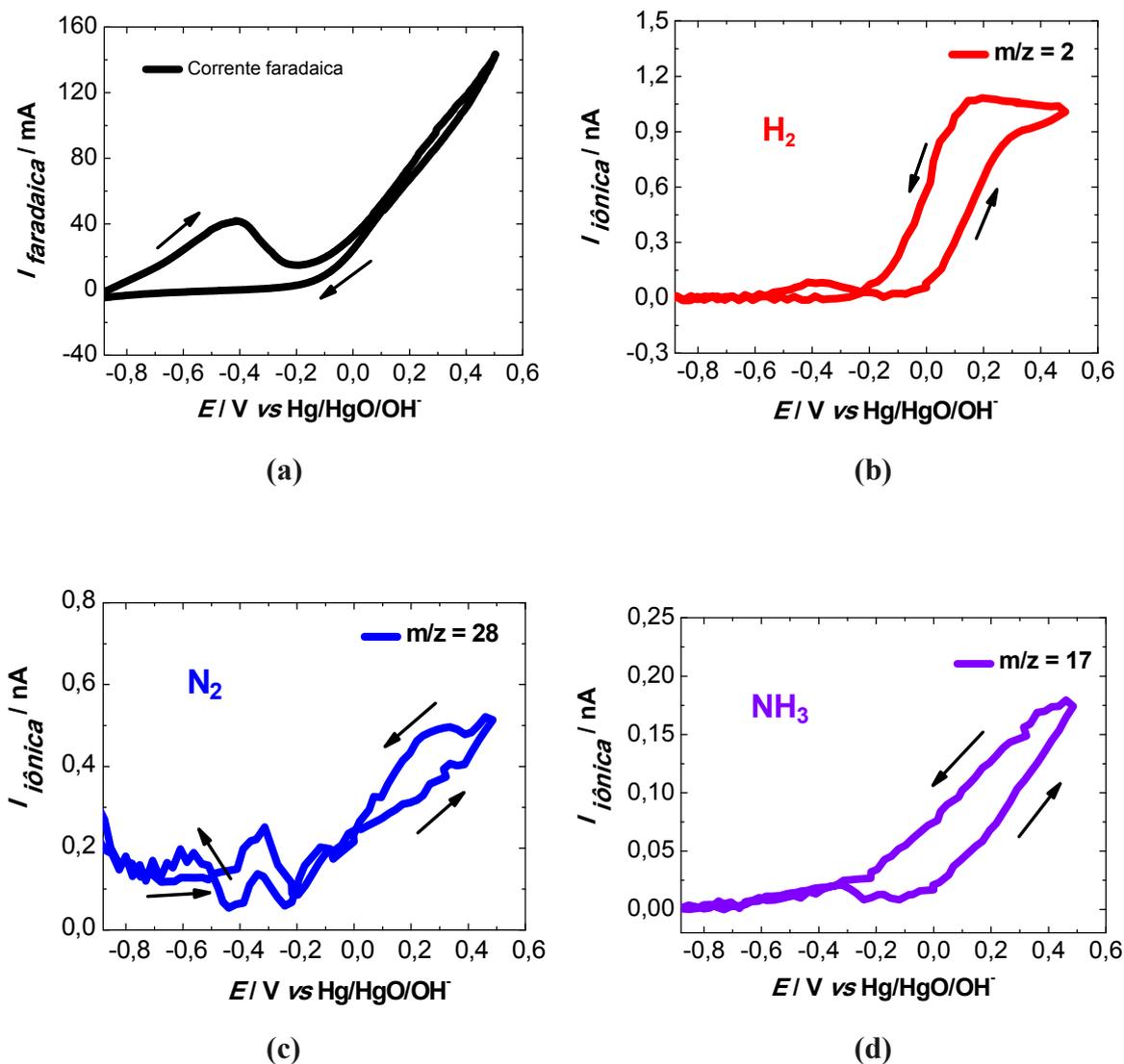
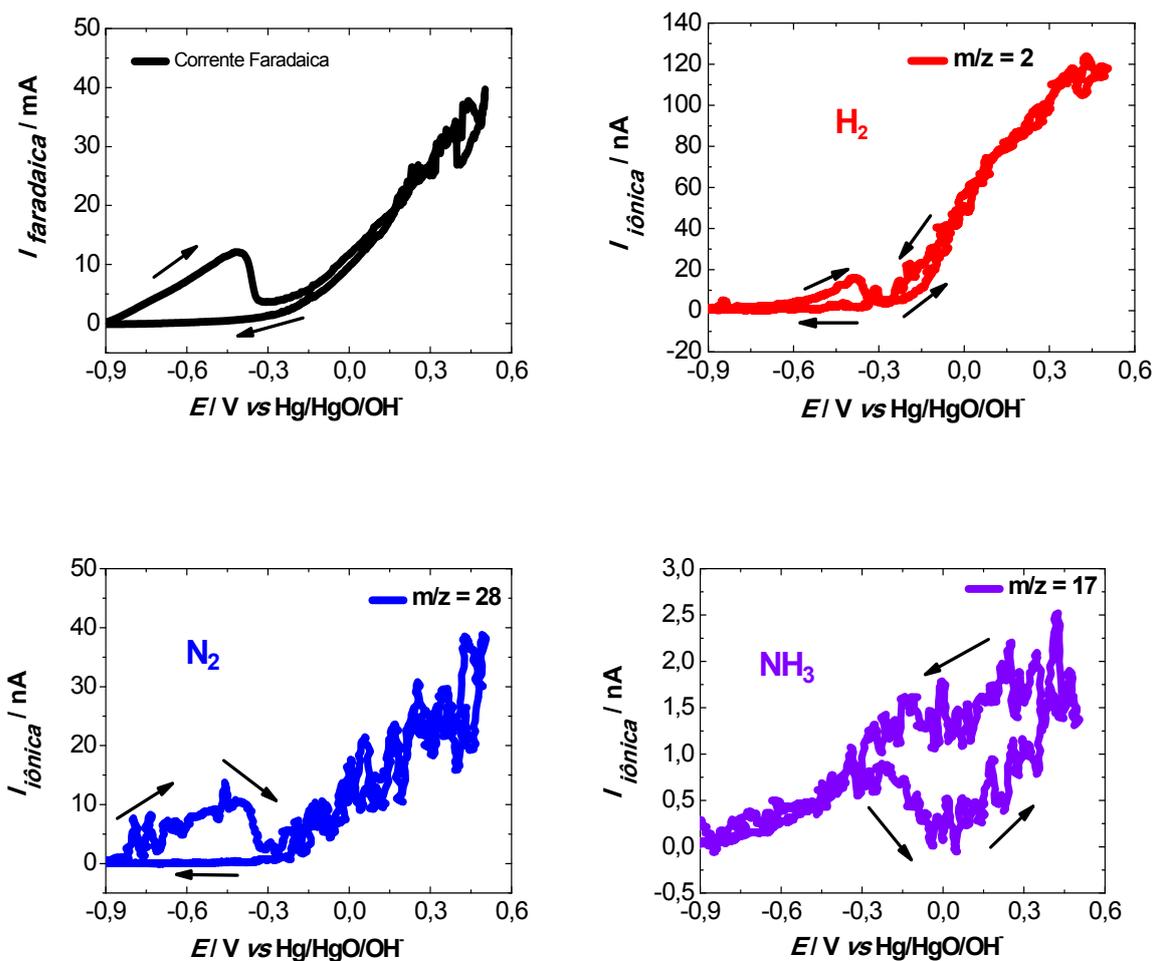


Figura 32 – Voltamogramas cíclicos obtidos nos experimentos de DEMS *online* para a eletro-oxidação de hidrazina a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ sobre o eletrocatalisador NiO/C, após reativação à $-1,2 \text{ V}$ por 10 minutos ($60 \text{ }^\circ\text{C}$): (a) corrente faradaica, (b) corrente iônica referente ao fragmento de massa $m/z = 2$ (H_2^+), (c) corrente iônica referente ao fragmento de massa $m/z = 28$ (N_2^+) e (d) corrente iônica referente ao fragmento de massa $m/z = 17$ (NH_3^+). Os experimentos foram realizados na velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.



4.4.1.2 Eletro-oxidação de borohidreto de sódio

As Figuras 33 e 34 apresentam os voltamogramas cíclicos e as curvas de cronoamperometria referentes às correntes faradaica e iônica, para a eletro-oxidação de NaBH_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, sobre os eletrocatalisadores $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ e NiO/C , respectivamente, obtidos durante experimentos eletroquímicos de DEMS *online*. Como é possível observar nas voltametrias cíclicas, a produção de H_2 segue o aumento da corrente faradaica, sugerindo que H_2 é produzido concomitantemente à reação de eletro-oxidação de NaBH_4 . Em OCP, além da recombinação de $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_{\text{ads}}$ (Reação 15), como mencionado para o caso de hidrazina, o H_2 pode ser produzido via eletrorredução da H_2O (Reação 2).⁶⁸ Entretanto, em altos potenciais, o mecanismo operante deve ser relacionado com o mecanismo de mediação redox (Reações 33, 34, 40 e 41) ou de reação incompleta de eletro-oxidação de borohidreto, catalisada pelo óxido metálico (Reações 20 e 42), similarmente ao proposto para a hidrazina^{42,43,41,68}.

Mecanismo de mediação de elétrons:



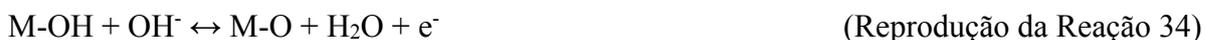
ou



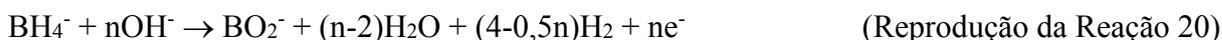
Seguido pela eletro-oxidação do metal, como apresentado anteriormente:



e



Vias de reação incompleta da BOR^{5,2,46}:



Com n entre 2 e 7, como por exemplo, para n = 4:



De acordo com as cronoamperometrias obtida durante os experimentos de DEMS para o eletrocatalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ em NaBH_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, apresentadas na Figura 33, quando o eletrodo é polarizado em $-0,25 \text{ V}$, o sinal de massa de H_2 decai simultaneamente à desativação do eletrodo (Figura 33 d). Por outro lado, embora com menor corrente faradaica para a BOR e com menor corrente iônica para a formação de H_2 (no potencial de meia onda), NiO/C apresenta decaimento do sinal de corrente faradaica e de H_2 ao longo das três primeiras horas da polarização, mas permanece estável durante as 2 horas restantes (Figura 34 c e d). Como mencionado na seção anterior, por serem metais não nobres e, portanto, reativos, é esperado que as superfícies dos eletrocatalisadores sofram reação com os íons borohidreto, formando boretos de cobalto e de níquel (CoB e NiB , respectivamente), que são conhecidos por serem catalisadores para a hidrólise de borohidreto para a produção de hidrogênio^{69,70}. Os motivos pelos quais o boreto de níquel é mais estável que o de cobalto ainda não são claros, entretanto, é importante destacar que este eletrocatalisador pode ser um bom candidato como ânodo em um reformador eletroquímico de BH_4^- para a produção de H_2 .^{9,49}

Figura 33 – Experimentos de DEMS *online* para a eletro-oxidação de NaBH_4 a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sobre o eletrocatalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$: **(a -b)** Corrente faradaica e corrente iônica referente ao fragmento de massa $m/z = 2$ (H_2^+), respectivamente, obtidas em experimentos de voltametria cíclica; **(c-d)** Corrente faradaica e corrente iônica referente ao fragmento de massa $m/z = 2$ (H_2^+), respectivamente, obtidas em experimentos de cronoamperometria. Os experimentos foram realizados na varredura de 20 mV s^{-1} , a 25°C .

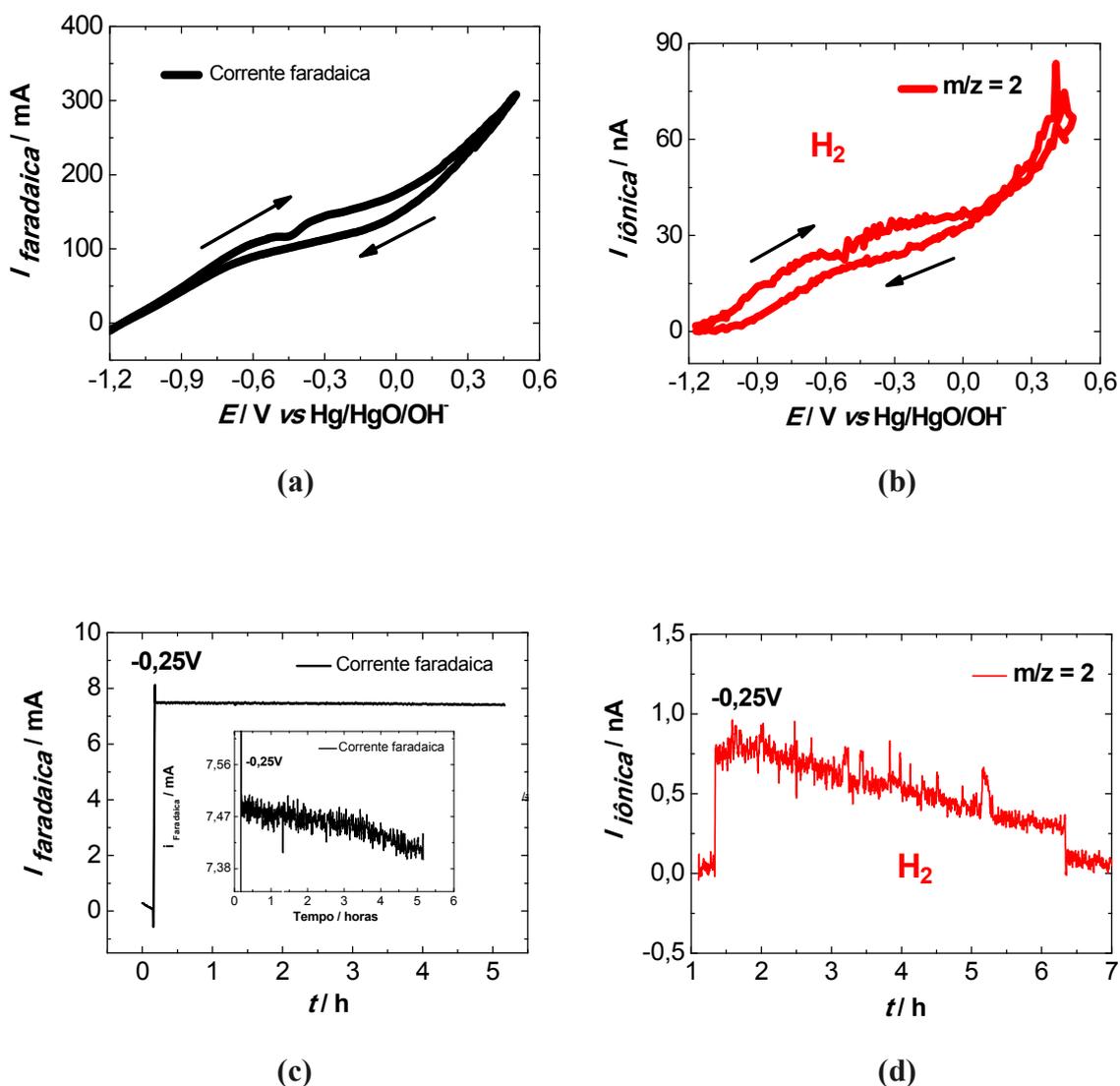
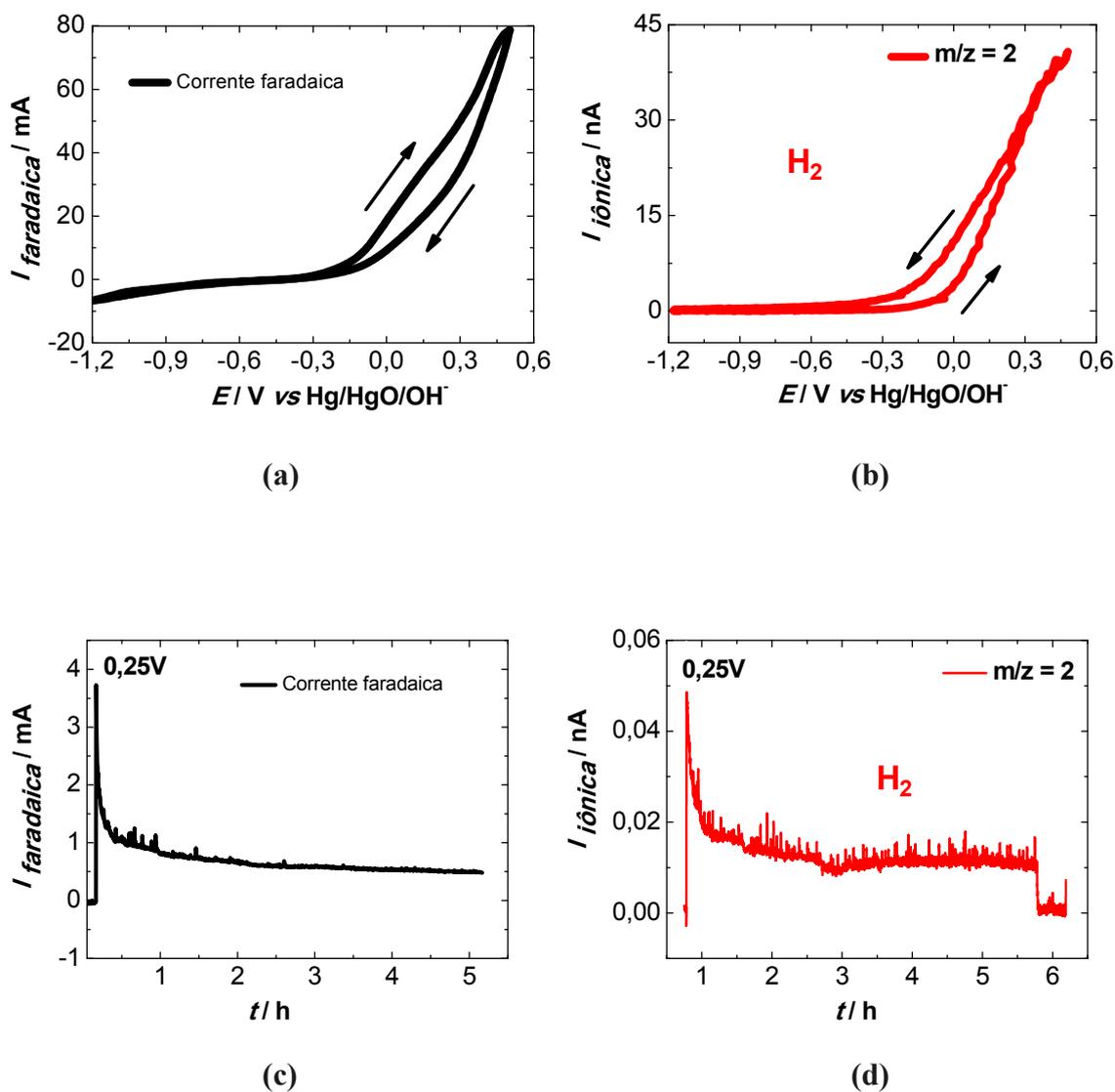


Figura 34 – Experimentos de DEMS *online* para a eletro-oxidação de NaBH_4 a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sobre o eletrocatalisador NiO/C: **(a-b)** Corrente faradaica e corrente iônica referente ao fragmento de massa $m/z = 2$ (H_2^+), respectivamente, obtidas em experimentos de voltametria cíclica; **(c-d)** Corrente faradaica e corrente iônica referente ao fragmento de massa $m/z = 2$ (H_2^+), respectivamente, obtidas em experimentos de cronoamperometria. Os experimentos foram realizados na varredura de 20 mV s^{-1} , a 25°C .



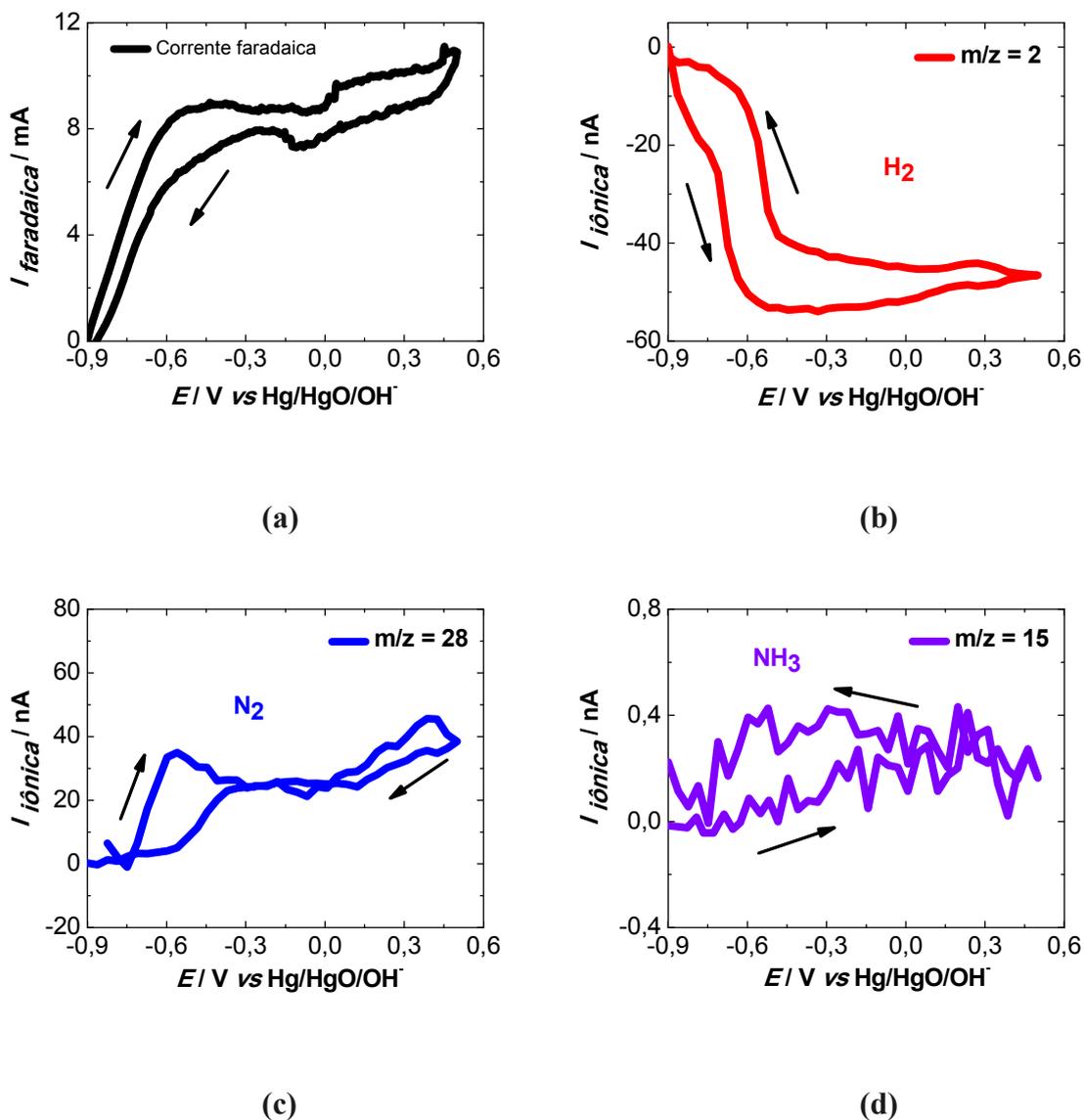
4.4.2 Eletrocatalisadores bimetálicos

4.4.2.1 Eletro-oxidação de hidrazina

A Figura 35 apresenta os voltamogramas cíclicos referentes às correntes faradaica e iônica, para a eletro-oxidação de N_2H_4 1 mol L^{-1} , sobre os eletrocatalisador 75:25 NiO-Pt/C (eletrocatalisador mais ativo), obtidos durante experimentos eletroquímicos de DEMS *online*. A decomposição química de hidrazina em $\text{N}_2 + \text{H}_2$ (Reação 26),^{26,56} justifica a presença dessas espécies, no potencial de circuito aberto. Além disto, é bastante provável que parte da geração de hidrogênio, em baixos potenciais, seja resultante da via de adsorção dissociativa de hidrazina (Reação 29), seguida da recombinação de H_{ads} (Reação 15),^{41,46} ou ainda, da reação de eletrorredução da água (Reação 2), como já foi discutido anteriormente. É evidente pelos voltamogramas da Figura 35 que o potencial de início da reação de eletro-oxidação da hidrazina (-0,9 V) coincide com a diminuição dos sinais iônicos para H_2 e N_2 (ou com a diminuição na formação dessas espécies). O aumento da corrente faradaica é concomitante ao consumo de H_2 , portanto a eletro-oxidação de H_2 contribui para a corrente faradaica, de maneira semelhante ao observado para a BOR.^{41,46} Uma vez que a geração de H_2 , em condições de OCP, possa ser resultante da eletrorredução da água (Equação 2), o aumento do potencial promove a desaceleração dessa reação, como também da hidrólise da hidrazina, justificando a diminuição nos sinais iônicos para H_2 e N_2 .

Em potenciais ligeiramente superiores (-0,75 V), o sinal iônico para N_2 aumenta rapidamente (Figura 35c), simultaneamente à queda brusca do sinal iônico para H_2 (Figura 33b). Esta é uma evidência de uma via paralela de eletro-oxidação completa de hidrazina. Além do consumo de H_2 via eletro-oxidação, a queda no sinal iônico de H_2 pode ser atribuída à diminuição do tempo de residência das espécies H_{ads} na superfície do eletrodo, devido à sua eletro-oxidação por OH_{ads} (Reação 17). O sinal iônico obtido para NH_3 , apresentado na Figura 33d, indica a ocorrência de uma via paralela de produção de NH_3 em OCP, que pode ocorrer através do acoplamento entre a eletro-oxidação completa ou incompleta da hidrazina com a eletrorredução de outra molécula de hidrazina (Reação 30) podendo ser iniciada a partir da dissociação incompleta de hidrazina. Este sinal decresce logo após a polarização, mas volta a aumentar de acordo com o aumento da corrente faradaica, o que indica uma via paralela de eletro-oxidação incompleta da hidrazina, seguindo a Reação 35.

Figura 35 – Voltamogramas cíclicos obtidos nos experimentos de DEMS *online* para a eletro-oxidação de hidrazina a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ sobre o eletrocatalisador bimetalico 75:25 NiO-Pt/C: **(a)** corrente faradaica, **(b)** corrente iônica referente ao fragmento de massa $m/z=2$ (H_2^+), **(c)** corrente iônica referente ao fragmento de massa $m/z=28$ (N_2^+) e **(d)** corrente iônica ao fragmento de massa $m/z=15$ (NH_3^+). Os experimentos foram realizados na velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: de Oliveira, D. C. et al., 2016, p. 5. Reprodução autorizada pela Elsevier.

O aparente aumento da atividade eletrocatalítica para a HzOR, em baixos potenciais, com a adição de NiO às partículas de Pt (Figura 26), sugere um efeito bifuncional entre essas espécies. Nesse trabalho é proposto que o mecanismo para a HzOR, em domínio de baixos potenciais, segue os seguintes passos sobre os eletrocatalisadores bimetálicos NiO-Pt/C:^{60,68}

i) Os átomos de Pt promovem a adsorção dissociativa de N_2H_4 em Pt- H_{ads} e N_2 , de acordo com a Reação 29.

ii) Em baixo potencial e baixa concentração de hidrazina, as partículas de NiO são reduzidas a uma mistura de fases $Ni^0/Ni(OH)_2$, com maior proporção de $Ni(OH)_2$;

iii) As espécies $Ni-OH_{ads}$ e $Pt-H_{ads}$ acoplam-se, produzindo H_2O (Reação 17).

Em baixas concentrações de hidrazina, a principal fase encontrada na superfície do eletrodo é $Ni(OH)_2$, sendo essa fase menos ativa para a HzOR que a mistura de fases $Ni^0/Ni(OH)_2$, de acordo com os experimentos de XAS *in situ* realizados por Sakamoto e colaboradores.⁷³ Nas condições experimentais empregadas nesse trabalho, (0,1 mol L⁻¹ de N_2H_4 e potencial de *onset* em -0,9 V), é provável que a superfície esteja recoberta basicamente por $Ni(OH)_2$ e Pt metálica e, portanto, a eletro-oxidação completa de N_2H_4 somente na fase $Ni(OH)_2$ não contribui significativamente para a corrente faradaica total. Desta forma, a corrente faradaica observada em baixos potenciais ($> -0,75$ V) é, de fato, resultante da combinação entre Pt e $Ni(OH)_2$ para o acoplamento Pt-H e Ni-OH. A formação de H_2 , a partir da recombinação $H_{ads} + H_{ads}$ (Reação 15) será determinada pela extensão do recobrimento de espécies H_{ads} sobre a superfície do eletrodo, sendo detectada pelo experimentos de DEMS *online*. A reação de formação de H_2 molecular só é possível abaixo de -0,9V,⁷⁴ em total concordância com os resultados apresentados.

Com base no contexto apresentado acima, a presença de Ni facilita a adsorção de OH^- (Reação 16) em potenciais mais baixos que na Pt, facilitando a oxidação das espécies H_{ads} . Essa evidência condiz com os resultados obtidos por Strmcnik e colaboradores,⁶⁰ para a eletro-oxidação de H_2 em eletrodos de Pt(111) decorados com $Ni(OH)_2$, explicando a alta atividade eletrocatalítica de NiO-Pt/C, quando comparado a Pt/C. Acima de -0,75 V, OH_{ads} começa a se formar na superfície das partículas de Pt e a oxidação direta de N_2H_4 pode

ocorrer. Entretanto, quando o potencial atinge $-0,3$ V, na varredura direta, óxidos de Pt começam a se formar e as vias de oxidação incompleta começam a ser dominantes.⁷²

Considerando o cenário exposto acima, a HzOR em NiO-Pt/C requer uma condição ótima entre os sítios ativos disponíveis de Pt e NiO. O eletrocatalisador com proporção atômica 75:25 exibiu o melhor balanço e atividade global. Em contrapartida, o eletrocatalisador com maior carga de Ni (97:3), apresentou menor atividade eletrocatalítica, uma vez que apresenta o menor número de sítios ativos de Pt, dentre os materiais analisados, refletindo em uma diminuição na taxa de adsorção de hidrazina e conseqüentemente, numa diminuição na velocidade de reação global. Embora grupos OH_{ads} sejam necessários para completar a oxidação de espécies H_{ads} , são necessários sítios de Pt livres de óxidos, para promover a adsorção dissociativa de hidrazina (Reação 29). Este cenário é similar ao visto para NiO/C, que ilustra o duplo papel do níquel, no qual deve coexistir Ni^0 e Ni-OH na superfície, como o que foi observado por Olu e colaboradores para a BOR em eletrodos de Pt.⁴¹

5 CONCLUSÕES

Eletrocatalisadores monometálicos ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ e NiO) e bimetálicos (NiO-Pt/C) foram sintetizados, caracterizados e avaliados frente às reações de eletro-oxidação de hidrazina e íons borohidreto (apenas os monometálicos) em eletrólito alcalino.

Os resultados eletroquímicos mostraram maiores atividades eletrocatalíticas, tanto para a eletro-oxidação de hidrazina quanto para íons borohidreto, para $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ em relação ao NiO/C , mas evidenciaram maior estabilidade para NiO/C . Tanto para NiO/C como para NiO-Pt/C , os experimentos mostraram que, em potenciais logo acima do de circuito aberto, a atividade eletrocatalítica origina-se da coexistência de espécies de Ni^0 ou Pt^0 e Ni-OH superficiais, onde a reação de eletro-oxidação de hidrazina é catalisada com efeito sinérgico bifuncional relacionado ao acoplamento de Ni-H ou Pt-H , gerado pela adsorção dissociativa de hidrazina (ou borohidreto), e Ni-OH , gerado pela descarga de OH^- em baixos potenciais. Em altos sobrepotenciais, as correntes faradaicas aumentam significativamente e, para as duas reações, é proposto uma mecanismo de mediação de elétrons, no qual a hidrazina ou os íons borohidreto reduzem quimicamente o óxido de níquel ou de cobalto, com a geração de produtos destes combustíveis, e isto é seguido pela eletro-oxidação do metal, induzido pelo alto potencial do eletrodo, fechando o ciclo de mediação.

Resultados de experimentos de DEMS online (Differential Electrochemical Mass Spectrometry), tanto para NiO/C ou $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$, quanto para NiO-Pt/C (somente para hidrazina neste caso), mostraram que as correntes faradaicas são seguidas pela geração do produto principal (N_2 para o caso de hidrazina; BO_2^- para o borohidreto, sendo que este último não pode ser detectado por DEMS) em baixos sobrepotenciais e, em altos sobrepotenciais, o sinal do produto principal é acompanhado pelos sinais, com comportamento similar, de H_2 e de NH_3 . Este resultado evidencia que a reação de eletro-oxidação completa de hidrazina ou de íons borohidreto ocorre em maior extensão somente em baixos sobrepotenciais, sendo que, em altos sobrepotenciais, onde se tem a formação de óxidos de níquel ou de cobalto, as reações operam em maior extensão por vias incompletas de eletro-oxidação, para as quais tem-se a mediação de elétrons como mecanismo reacional.

REFERÊNCIAS

-
- ¹ SANTOS, D. M. F.; SEQUEIRA, C. A. C. Sodium borohydride as a fuel for the future. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, p. 3980-4001, 2011.
- ² LIMA, F. H. B.; PASQUALETI, A. M.; CONCHA, M. B. M.; CHATENET, M. Borohydride electro-oxidation on Au and Pt electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 84, p. 202-212, 2012.
- ³ VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova**, v.15, p. 28-34, 2002.
- ⁴ SEROV, A.; KWAK, C. Direct hydrazine fuel cells: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 98, p. 1-9, 2010.
- ⁵ PONCE DE LEON, C.; WALSH, F. C.; PLETCHER, D.; BROWNING, D. J.; LAKEMAN, J. B. Direct borohydride fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 155, p. 172-181, 2006.
- ⁶ BAGLIONE, Melody L. **Development of system analysis methodologies and tools for modeling and optimizing vehicle system efficiency**. 2007. 207 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – University of Michigan, Michigan-USA, 2007.
- ⁷ RADENAHMAD, N.; AFIF, A.; PETRA, P. I.; RAHMAN, S. M. H.; ERIKSSON, S-G.; AZAD, A. K. Proton-conducting electrolytes for direct methanol and direct urea fuel cells – a state-of-the-art review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.57, p. 1347-1358, 2016.
- ⁸ MA, J.; CHOUDHURY, N. A.; SAHAI, Y. A comprehensive review of direct borohydride fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 183-199, 2010.
- ⁹ SENOH, H.; SIROMA, Z.; FUJIWARA, N.; YASUDA, K. A fundamental study on electrochemical hydrogen generation from borohydrides. **Journal of Power Sources**, v. 185, p. 1-5, 2008.
- ¹⁰ NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION (NASA). Glenn research center. Fuel Cells: A Better Energy Source for Earth and Space. USA, 2005. Disponível em: <http://www.nasa.gov/centers/glenn/technology/fuel_cells.html>. Acesso em: 16 jun. 2016.
- ¹¹ FINKELSTEIN, D. A.; IMBEAULT, R.; GARBARINO, S.; ROUE, L.; GUAY, D. Trends in catalysis and catalyst cost effectiveness for N₂H₄ fuel cells and sensors: a Rotating Disk Electrode (RDE) study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 9, p. 4717-4738, 2016.

- ¹² MARTINEZ, U.; ASAZAWA, K.; HALEVI, B.; FALASE, A.; KIEFER, B.; SEROV, A.; PADILLA, M.; OLSON, T.; DATYE, A.; TANAKA, H.; ATANASSOV, P. Aerosol-derived Ni_{1-x}Zn_x electrocatalysts for direct hydrazine fuel cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 16, p. 5512-5517, 2012.
- ¹³ ASAZAWA, K.; SAKAMOTO, T.; YAMAGUCHI, S.; YAMADA, K.; FUJIKAWA, H.; TANAKA, H.; OGURO, K. Study of anode catalysts and fuel concentration on direct hydrazine alkaline anion-exchange membrane fuel cells. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 156, n. 4, p. B509-B512, 2009.
- ¹⁴ LU, A. L.; CHEN, Y. Z.; JIN, J. R.; YUE, G. H.; PENG, D. L. CoO nanocrystals as a highly active catalyst for the generation of hydrogen from hydrolysis of sodium borohydride. **Journal of Power Sources**, v. 220, p. 391-398, 2012.
- ¹⁵ SAID, S. A. M.; WASEEUDDIN, M.; SIMAKOV, D. S. A review on solar reforming systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 59, p. 149-159, 2016.
- ¹⁶ ASAZAWA, K.; YAMADA, K.; TANAKA, H.; OKA, A.; TANIGUCHI, M.; KOBAYASHI, T. A platinum-free zero-carbon-emission easy fuelling direct hydrazine fuel cell for vehicles. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 46, n. 42, p. 8024-8027, 2007.
- ¹⁷ DEMIRCI, U. B.; MIELE, P. Cobalt-based catalysts for the hydrolysis of NaBH₄ and NH₃BH₃. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 15, p. 6872-6885, 2014.
- ¹⁸ SEROV, A.; KWAK, C. Review of non-platinum anode catalysts for DMFC and PEMFC application. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 90, n. 3-4, p. 313-320, 2009.
- ¹⁹ JIANG, Y. Y.; KANG, Q.; ZHANG, J. J.; DAI, H. B.; WANG, P. High-performance nickel-platinum nanocatalyst supported on mesoporous alumina for hydrogen generation from hydrous hydrazine. **Journal of Power Sources**, v. 273, p. 554-560, 2015.
- ²⁰ YAMAZAKI, S.; SIROMA, Z.; FUJIWARA, N.; ASAHI, M.; ASAZAWA, K.; TANAKA, H.; IOROI, T. Controllable electrochemical generation of H₂ from hydrazine together with slight power generation using a membraneless cell. **Electrochimica Acta**, v. 94, p. 38-41, 2013.
- ²¹ CAO, D. X.; CHEN, D. D.; LAN, J.; WANG, G. L. An alkaline direct NaBH₄-H₂O₂ fuel cell with high power density. **Journal of Power Sources**, v. 190, n. 2, p. 346-350, 2009.
- ²² YAN, X.; MENG, F.; XIE, Y.; LIU, J.; DING, Y. Direct N₂H₄/H₂O₂ fuel cells powered by nanoporous gold leaves. **Scientific Reports**, v. 2, p. 941, 2012.

- ²³ SEROV, A.; PADILLA, M.; ROY, A. J.; ATANASSOV, P.; SAKAMOTO, T.; ASAZAWA, K.; TANAKA, H. Anode catalysts for direct hydrazine fuel cells: from laboratory test to an electric vehicle. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 53, n. 39, p. 10336-10339, 2014.
- ²⁴ TANAKA, H.; ASAZAWA, K.; SAKAMOTO, T.; KATO, T.; KAI, M.; YAMAGUCHI, S.; YAMADA, K.; FUJIKAWA, H. The Platinum-free anionic fuel cells for automotive applications. **Proton Exchange Membrane Fuel Cells 8, Pts 1 and 2**, v. 16, n. 2, p. 459-464, 2008.
- ²⁵ LI, S.; LIU, Y.; LIU, Y.; CHEN, Y. Study of CoO as an anode catalyst for a membraneless direct borohydride fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 21, p. 7202-7206, 2010.
- ²⁶ ZHONG, Y. J.; DAI, H. B.; JIANG, Y. Y.; CHEN, D. M.; ZHU, M.; SUN, L. X.; WANG, P. Highly efficient Ni@Ni-Pt/La₂O₃ catalyst for hydrogen generation from hydrous hydrazine decomposition: Effect of Ni-Pt surface alloying. **Journal of Power Sources**, v. 300, p. 294-300, 2015.
- ²⁷ LIU, B. H.; LI, Z. P. A review: hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction. **Journal of Power Sources**, v. 187, n. 2, p. 527-534, 2009.
- ²⁸ YI, L.; LIU, L.; LIU, X.; WANG, X.; YI, W.; HE, P.; WANG, X. Carbon-supported Pt-Co nanoparticles as anode catalyst for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell: electrocatalysis and fuel cell performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 17, p. 12650-12658, 2012.
- ²⁹ YI, L.; SONG, Y.; WANG, X.; YI, L.; HU, J.; SU, G.; YI, W.; YAN, H. Carbon supported palladium hollow nanospheres as anode catalysts for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 205, p. 63-70, 2012.
- ³⁰ LIU, B. H.; LI, Z. P.; SUDA, S. Electrocatalysts for the anodic oxidation of borohydrides. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 19, p. 3097-3105, 2004.
- ³¹ ZHIANI, M.; MOHAMMADI, I. Performance study of passive and active direct borohydride fuel cell employing a commercial Pd decorated Ni-Co/C anode catalyst. **Fuel**, v. 166, p. 517-525, 2016.
- ³² AMENDOLA, S. C.; ONNERUD, P.; KELLY, M. T.; PETILLO, P. J.; SHARP-GOLDMAN, S. L.; BINDER, M. A novel high power density borohydride-air cell. **Journal of Power Sources**, v. 84, n. 1, p. 130-133, 1999.
- ³³ OLIVEIRA, V. G.; OLIVEIRA, P. H. R.; TOLENTINO, N. M. C. Métodos de preparação industrial de solventes e reagentes químicos. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1570-1578, 2015. Disponível em: <<http://rvq.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/920>>. Acesso em: 06 jun. 2016.

- ³⁴ KOHNKE, H. Hydrazine fuel cells. In: GASKATEL, H. (Ed.). **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. New York: Wiley, 2003. v. 4, p. 1-5.
- ³⁵ KHADKE, P. S.; SETHURAMAN, P.; KANDASAMY, P.; PARTHASARATHI, S.; SHUKLA, A. K. A Self-supported direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell system. **Energies**, v. 2, n. 2, p. 190-201, 2009.
- ³⁶ JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Borohydride electro-oxidation over Pt/C, AuPt/C and Au/C catalysts: Partial reaction pathways and mixed potential formation. **Electrochemistry Communications**, v. 60, p. 9-12, 2015.
- ³⁷ DUAN, D.; YOU, X.; LIANG, J.; LIU, S.; WANG, Y. Carbon supported Cu-Pd nanoparticles as anode catalyst for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 176, p. 1126-1135, 2015.
- ³⁸ CARDOSO, D. S. P.; SANTOS, D. M. F.; ŠLJUKIĆ, B.; SEQUEIRA, C. A. C.; MACCIÒ, D.; SACCONI, A. Platinum-rare earth cathodes for direct borohydride-peroxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 307, p. 251-258, 2016.
- ³⁹ LAO, S. J.; QIN, H. Y.; YE, L. Q.; LIU, B. H.; LI, Z. P. A development of direct hydrazine/hydrogen peroxide fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 13, p. 4135-4138, 2010.
- ⁴⁰ MILEY, G. H.; LUO, N.; MATHER, J.; BURTON, R.; HAWKINS, G.; GU, L. F.; BYRD, E.; GIMLIN, R.; SHRESTHA, P. J.; BENAVIDES, G.; LAYSTROM, J.; CARROLL, D. Direct NaBH₄/H₂O₂ fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 165, n. 2, p. 509-516, 2007.
- ⁴¹ OLU, P. Y.; BONNEFONT, A.; ROUHET, M.; BOZDECH, S.; JOB, N.; CHATENET, M.; SAVINOVA, E. Insights into the potential dependence of the borohydride electro-oxidation reaction mechanism on platinum nanoparticles supported on ordered carbon nanomaterials. **Electrochimica Acta**, v. 179, p. 637-646, 2015.
- ⁴² LAM, V. W. S.; KANNANGARA, D. C. W.; ALFANTAZI, A.; GYENGE, E. L. Reply to comment on electrochemical quartz crystal microbalance study of borohydride electro-oxidation on Pt: the effect of borohydride concentration and thiourea adsorption. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 20, p. 10312-10313, 2011.
- ⁴³ ROSTAMIKIA, G.; JANIK, M. J. First principles mechanistic study of borohydride oxidation over the Pt(111) surface. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 3, p. 1175-1183, 2010.
- ⁴⁴ FINKELSTEIN, D. A.; DA MOTA, N.; COHEN, J. L.; ABRUNA, H. D. Rotating Disk Electrode (RDE) investigation of BH₄⁻ and BH₃OH⁻ electro-oxidation at Pt and Au: Implications for BH₄⁻ Fuel Cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 45, p. 19700-19712, 2009.

- ⁴⁵ ROSTAMIKIA, G.; JANIK, M. J. Borohydride oxidation over Au(111): a first-principles mechanistic study relevant to direct borohydride fuel cells. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 156, n. 1, p. B86-B92, 2009.
- ⁴⁶ PASQUALETI, A. M.; OLU, P. Y.; CHATENET, M.; LIMA, F. H. B. Borohydride electro-oxidation on carbon-supported noble metal nanoparticles: insights into hydrogen and hydroxyborane formation. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 5, p. 2778-2787, 2015.
- ⁴⁷ CHATENET, M.; MICOUD, F.; ROCHE, I.; CHAINET, E. Kinetics of sodium borohydride direct oxidation and oxygen reduction in sodium hydroxide electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 25, p. 5459-5467, 2006.
- ⁴⁸ SAHA, S.; GANGULY, S.; BANERJEE, D.; KARGUPTA, K. Novel bimetallic graphene-cobalt-nickel (G-Co-Ni) nano-ensemble electrocatalyst for enhanced borohydride oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 4, p. 1760-1773, 2015.
- ⁴⁹ YAMAZAKI, S.-I.; KURATANI, K.; SENOH, H.; SIROMA, Z.; YASUDA, K. One-compartment electrochemical H₂ generator from borohydride. **Journal of Power Sources**, v. 195, n.4, p. 1107-1111, 2010.
- ⁵⁰ ALDOUS, L.; COMPTON, R. G. The mechanism of hydrazine electro-oxidation revealed by platinum microelectrodes: role of residual oxides. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 12, p. 5279-5287, 2011.
- ⁵¹ LI, S.; WANG, L.; CHU, J.; ZHU, H.; CHEN, Y.; LIU, Y. Investigation of Au@Co-B nanoparticles as anode catalyst for direct borohydride fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 20, p. 8583-8588, 2016.
- ⁵² DUAN, D.; LIU, H.; WANG, Q.; WANG, Y.; LIU, S. Kinetics of sodium borohydride direct oxidation on carbon supported Cu-Ag bimetallic nanocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 198, p. 212-219, 2016.
- ⁵³ SANTOS, D. M. F.; ŠLJUKIĆ, B.; AMARAL, L.; MILIKIĆ, J.; SEQUEIRA, C. A. C.; MACCIÒ, D.; SACCONI, A. Nickel-rare earth electrodes for sodium borohydride electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 190, p. 1050-1056, 2016.
- ⁵⁴ ZHANG, D.; CHENG, K.; SHI, N.; GUO, F.; WANG, G.; CAO, D. Nickel particles supported on multi-walled carbon nanotubes modified sponge for sodium borohydride electro-oxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 35, p. 128-130, 2013.
- ⁵⁵ ZHANG, D.; YE, K.; CHENG, K.; CAO, D.; YIN, J.; XU, Y.; WANG, G. High electrocatalytic activity of cobalt-multiwalled carbon nanotubes-cosmetic cotton nanostructures for sodium borohydride electro-oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 18, p. 9651-9657, 2014.

- ⁵⁶ SANABRIA-CHINCHILLA, J.; ASAZAWA, K.; SAKAMOTO, T.; YAMADA, K.; TANAKA, H.; STRASSER, P. Noble metal-free hydrazine fuel cell catalysts: EPOC effect in competing chemical and electrochemical reaction pathways. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 14, p. 5425-5431, 2011.
- ⁵⁷ JAFARIAN, M.; ROSTAMI, T.; MAHJANI, M. G.; GOBAL, F. A low cost and highly active non-noble alloy electrocatalyst for hydrazine oxidation based on nickel ternary alloy at the surface of graphite electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 763, p. 134-140, 2016.
- ⁵⁸ WANG, X.-L.; ZHENG, Y.-X.; JIA, M.-L.; YUAN, L.-S.; PENG, C.; YANG, W.-H. Formation of nanoporous NiCuP amorphous alloy electrode by potentiostatic etching and its application for hydrazine oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 20, p. 8449-8458, 2016.
- ⁵⁹ YE, L. Q.; LI, Z. P.; QIN, H. Y.; ZHU, J. K.; LIU, B. H. Hydrazine electro-oxidation on a composite catalyst consisting of nickel and palladium. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 3, p. 956-961, 2011.
- ⁶⁰ STRMCNIK, D.; UCHIMURA, M.; WANG, C.; SUBBARAMAN, R.; DANILOVIC, N.; VAN DER VLIET, D.; PAULIKAS, A. P.; STAMENKOVIC, V. R.; MARKOVIC, N. M. Improving the hydrogen oxidation reaction rate by promotion of hydroxyl adsorption. **Nature Chemistry**, v. 5, n. 4, p. 300-306, 2013.
- ⁶¹ LAMMINEN, J.; KIVISAARI, J.; LAMPINEN, M. J.; VIITANEN, M.; VUORISALO, J. Preparation of air electrodes and long-run tests. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 138, n. 4, p. 905-908, 1991.
- ⁶² ROCHE, I.; CHAINET, E.; CHATENET, M.; VONDRAK, J. Carbon-supported manganese oxide nanoparticles as electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction (ORR) in alkaline medium: physical characterizations and ORR mechanism. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 3, p. 1434-1443, 2007.
- ⁶³ Li, Z. Q. Characterization of different shaped nanocrystallites using X-ray diffraction line profiles. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 28, n. 1-2, p. 19-24, 2011.
- ⁶⁴ IANNIELLO, R.; SCHMIDT, V. M. A simplified dems set-up for electrocatalytic studies of porous Pt-Ru alloys. **Berichte Der Bunsen-Gesellschaft (Physical Chemistry Chemical Physics)**, v. 99, n. 1, p. 83-86, 1995.
- ⁶⁵ SOUZA, J. P. I.; QUEIROZ, S. L.; NART, F. C. Uso de espectrometria de massas em medidas eletroquímicas - a técnica de DEMS. **Química Nova**, v. 23, n. 3, p. 384-391, 2000.
- ⁶⁶ NIST Chemistry WebBook. **Base de dados de referência padrão do NIST número 69**. 2011. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acesso em: 17 jul. 2015.

- ⁶⁷ FARJAMI, E.; ROTTMAYER, M. A.; JAY DEINER, L. Evidence for oxygen reduction reaction activity of a Ni(OH)₂/graphene oxide catalyst. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 48, p. 15501, 2013.
- ⁶⁸ DE OLIVEIRA, D. C.; SILVA, W. O.; CHATENET, M.; LIMA, F. H. B. NiO_x-Pt/C nanocomposites: highly active electrocatalysts for the electrochemical oxidation of hydrazine. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 201, p. 22-28, 2017.
- ⁶⁹ TAGHAVI, F.; FALAMAKI, C.; SHABANOV, A.; BAYRAMI, L.; ROUMIANFAR, A. Kinetic study of the hydrogenation of p-nitrophenol to p-aminophenol over micro-aggregates of nano-Ni₂B catalyst particles. **Applied Catalysis A: General**, v. 407, n. 1-2, p. 173-180, 2011.
- ⁷⁰ ADÁN, C.; PÉREZ-ALONSO, F. J.; ROJAS, S.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Enhancement of electrocatalytic activity towards hydrogen evolution reaction by boron-modified nickel nanoparticles. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 20, p. 14984-14991, 2012.
- ⁷¹ ROSCA, V.; DUCA, M.; DE GROOT, M. T.; KOPER, M. T. M. Nitrogen cycle electrocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 6, p. 2209-2244, 2009.
- ⁷² KODERA, T.; HONDA, M.; KITA, H. Electrochemical-behavior of hydrazine on platinum in alkaline-solution. **Electrochimica Acta**, v. 30, n. 5, p. 669-675, 1985.
- ⁷³ SAKAMOTO, T.; MATSUMURA, D.; ASAZAWA, K.; MARTINEZ, U.; SEROV, A.; ARTYUSHKOVA, K.; ATANASSOV, P.; TAMURA, K.; NISHIHATA, Y.; TANAKA, H. Operando XAFS study of carbon supported Ni, NiZn, and Co catalysts for hydrazine electro-oxidation for use in anion exchange membrane fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 163, p. 116-122, 2015.
- ⁷⁴ SUBBARAMAN, R.; TRIPKOVIC, D.; STRMCNIK, D.; CHANG, K. C.; UCHIMURA, M.; PAULIKAS, A. P.; STAMENKOVIC, V.; MARKOVIC, N. M. Enhancing hydrogen evolution activity in water splitting by tailoring Li⁺-Ni(OH)₂-Pt interfaces. **Science**, v. 334, n. 6060, p. 1256-1260, 2011.