Aniélli Martini Pasqualeti

Investigação da atividade de eletrocatalisadores nanoestruturados para a eletro
oxidação de íons BH_4^- em eletrólito alcalino

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Fabio Henrique Barros de Lima

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

SÃO CARLOS 2013

Mamãe, papai, Rafael, Danielle, Junior, Emily, vovó, vovô, tias, tios e primos queridos, agradecerei eternamente por poder partilhar a minha vida com vocês. Mamãe e papai, sei que abdicaram sempre das próprias vontades e muitas vezes da própria vida para suprirem as necessidades de seus filhos, por isso, tudo o que sou e tudo o que faço é para vocês e por vocês. Com imenso amor eterno dedico este trabalho a todos.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Fabio Henrique Barros de Lima pelos ensinamentos e discussões, pela oportunidade, pela paciência, pela preocupação e pela sua grande dedicação ao longo dos anos. Muito obrigada!;

Ao Prof. Dr. Marian Chatenet, por gentilmente me receber na França, pelas conversas valiosas, pelos ensinamentos, pela imensa paciência e ajuda ao longo dos meses. Muito obrigada!;

A todos os professores do Grupo de Eletroquímica os quais contribuíram para a minha formação;

Meus profundos e sinceros agradecimentos a todo o pessoal do grupo de eletroquímica, que sempre estiveram dispostos a me ajudar, a me ensinar e a me escutar. Muito obrigada por todas as conversas, todos os aprendizados e todas as risadas. Lembrarei-me, sempre, de todos vocês;

Aos amigos feitos na França, em especial ao Marc, ao Bruno, ao Luis, ao Pierre-Yves, à Marie e à Arivola, por muito me ajudarem, ensinarem e partilharem dos seus dias comigo;

Ao pessoal da minha sala de graduação, pelos famosos churrascos de reencontro, pelas conversas e pela troca de experiências!;

Ao Instituto de Química de São Carlos, pela infraestrutura e suporte técnico fornecidos;

À CAPES pela bolsa concedida nos primeiros meses de mestrado;

À FAPESP pela concessão da bolsa de mestrado no país e pelo projeto de pesquisa temático a ela vinculado (Processos 2011/03672-4 e 2009/07629-6, respectivamente) e pela Bolsa Estágio de Pesquisa no Exterior (BEPE, Processo 2012/00877-7), a qual certamente foi de grande valia para o meu crescimento profissional e pessoal.

A todos o meu muito obrigada!

Se não puderes ser um pinheiro, no topo de uma colina, Sê um arbusto no vale, mas sê O melhor arbusto à margem do regato. Sê um ramo, se não puderes ser uma árvore. Se não puderes ser um ramo, sê um pouco de relva E dá alegria a algum caminho.

> Se não puderes ser uma estrada, Sê apenas uma senda, Se não puderes ser o Sol, sê uma estrela. Não é pelo tamanho que terás êxito ou fracasso... Mas sê o melhor no que quer que sejas.

Pablo Neruda

RESUMO

As células a combustível de borohidreto direto apresentam uma alta voltagem teórica (1,64 V) e alto número de elétrons por íon do combustível. Além disso, a utilização de eletrólitos alcalinos abre a possibilidade do uso de metais eletrocatalisadores não nobres e, por conseqüência, economicamente viáveis para aplicação prática. Entretanto, a falta de um eletrocatalisador altamente eficiente para a reação de oxidação de borohidreto limita o desempenho desses dispositivos, pois a oxidação total do borohidreto, envolvendo 8 elétrons por espécie BH₄, compete com vias paralelas de reação, com menor número de elétrons trocados por cada ânion BH₄⁻. Recentemente, simulações e cálculos teóricos foram feitos para determinar os passos elementares da cinética da reação e, também, para guiar a confecção de eletrocatalisadores metálicos para a oxidação de borohidreto. Baseado nos resultados dos estudos teóricos, este trabalho teve como objetivo a investigação da eletrocatálise desta reação em nanopartículas, suportadas sobre pó de carbono, de metais puros, Au/C, Ag/C, Pt/C e Pd/C e em nanopartículas bimetálicas, formadas pela combinação entre estes metais. Os eletrocatalisadores foram sintetizados por métodos de redução química e/ou de impregnação e foram caracterizados por Difratometria de Raios X, Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X. As atividades eletrocatalíticas foram medidas através de curvas de polarização usando eletrodo de disco rotatório. A hidrólise, com a consequente formação de H₂, foi monitorada em função do potencial do eletrodo por meio de medidas de espectrometria de massas eletroquímica diferencial on-line. Os experimentos eletroquímicos, para os eletrocatalisadores de metais puros, mostraram maior atividade para Pd/C, o que foi atribuído à usa alta atividade para a eletro-oxidação do intermediário BH₃OH⁻. O estudo do efeito da concentração de BH₄⁻, de BH₃OH⁻ mostrou que os potenciais de *onset* tenderam a menores valores com o aumento da concentração, indicando que as correntes Faradaicas de eletro-oxidação direta do borohidreto e de hidroxiborano foram muito maiores que as correntes de oxidação e de desprendimento de H₂. O aumento da carga de Pd/C no eletrodo levou a um aumento da corrente global de reação em baixos potenciais, o que se traduz em um efeito do aumento de área total. Dentre os materiais bimetálicos investigados, a combinação entre Pt₂Pd/C apresentou a maior corrente Faradaica. O material de AgPd/C apresentou o menor potencial de onset de reação. Apesar dos resultados teóricos indicarem o aumento da atividade do Pd/C com a inserção de Ag, os resultados eletroquímicos e de espectrometria de massas indicaram maior atividade para o Pd/C puro e baixo efeito sinérgico entre os átomos de Ag e Pd. Isso foi associado ao baixo grau de interação entre os átomos de Ag e Pd nas composições atômicas investigadas.

ABSTRACT

The direct borohydride fuel cells (DBFC) display a high theoretical cell voltage (1.64) and a high electron number per borohydride ion. Furthermore, the DBFC also presents the advantages of alkaline fuel cells, in which it is possible to use non-noble metal electrocatalysts and, hence, it is economically feasible for practical applications. However the lack of highly efficient electrocatalysts for the borohydride oxidation reaction (BOR) limits the performance of these devices, since its total oxidation, involving the transfer of eight electrons per BH₄⁻ ion, competes with parallel reaction pathways with a lower number of exchanged electrons. Recently, theoretical calculations were applied to determine the elementary steps of the reaction kinetics and also to guide metallic electrocatalyst design for borohydride oxidation. Based on the theoretical results, this work aimed at the BOR electrocatalysis investigation on carbon supported nanoparticles, of pure metals, Au/C, Ag/C, Pt/C and Pd/C, and on bimetallic nanoparticles, composed by the combination of these metals. The electrocatalysts were synthesized by chemical and/or impregnation reduction methods, and X-Ray Diffraction, High Resolution Transmission Electron Microscopy and X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy techniques were used for their physical characterization. The electrocatalytic activities were studied by steady state polarization curves using rotating disc electrodes. The borohydride hydrolysis, with the production of H₂, was monitored in function of the electrode potential by on-line differential electrochemical mass spectrometry. The electrochemical experiments for the pure metal electrocatalysts showed higher electrocatalytic activity for Pd/C, and this was attributed to its high activity for BH₃OH⁻ electro-oxidation. The study of BH₄⁻ and BH₃OH⁻ concentration effect showed that with the increase of concentration, the onset potential shifted to lower values, indicating that the Faradaic currents of borohydride and hydroxyborane electro-oxidation were much higher than the current for the H₂ evolution. The increase in the Pd/C load on the electrode led to an increase of the global current reaction at low potentials, which was associated to an increase in total surface area. Among the investigated bimetallic materials, the Pt₂Pd/C electrocatalyst presented the higher Faradaic current. The Ag₂Pd/C material showed the lower reaction potential onset. Although theoretical calculations pointed out to an increased activity of the Ag-modified Pd/C electrocatalysts in relation to that of pure Pd/C, the electrochemical and mass spectrometry results of this work indicated higher activity for pure Pd/C, and low synergic effect between the Ag and Pd atoms. This was associated to the low degree of interaction between Ag and Pd for the present investigated atomic composition.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 11 – Voltamogramas cíclicos obtidos para as nanopartículas de (A) Au/C, (B) Ag/C, (C) Pt/C e (D) Pd/C, em eletrólito de NaOH 1,0 mol L^{-1} . Velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹.

Figura 12 – Curvas de polarização de estado estacionário obtidas em eletrodo de disco rotatório de Au/C, Ag/C, Pt/C e Pd/C, nas velocidades de rotação de (A) 0 e (B) 1600 rpm. Em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ e NaBH₄ 10⁻³ mol L⁻¹. Velocidade de varredura 5 mV s⁻¹. 37

Figura 14 – Voltamogramas cíclicos obtidos à velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹, à velocidade de rotação de 0 e 1600 rpm, com as cargas de paládio depositado no eletrodo de 1,0 10^{-4} e 4,0 10^{-4} g cm⁻², em soluções de BH₄⁻ e BH₃OH⁻ nas concentrações de (A, B, C e D) 10^{-4} mol L⁻¹ e (E, F,G e H) 10^{-1} mol L⁻¹......40

Figura 28 – Comparação das curvas de polarização de estado estado estado obtidas em eletrodos de disco rotatório de $PdAg_2/C$, AgPd/C e Pd_2Ag/C a (A) 0 rpm e (B) 1600 rpm. Em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ e NaBH₄ 10⁻³ mol L⁻¹. Velocidade de varredura 5 mV s⁻¹.58

Figura 29 – Comparação das curvas de polarização de estado estado estacionário obtidas em eletrodos de disco rotatório de $PdAg_2/C$, Ag_2Pd/C , Pd/C e Ag/C a (A) 0 rpm e (B) 1600 rpm. Em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ e NaBH₄ 10⁻³ mol L⁻¹. Velocidade de varredura 5 mV s⁻¹.58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –Cálculo de DFT da energia livre de adsorção de borohidreto. Onde "M" indica adsorção molecular (adsorção fraca) e "D" indica adsorção dissociativa (adsorção forte)22
Tabela 2 – Características estruturais dos eletrocatalisadores, constituídos por metais puros, sintetizados por redução química
Tabela 3 – Características estruturais dos eletrocatalisadores bimetálicos, sintetizados por redução química
Tabela 4 – Valores de distribuição de composição atômica para Ag ₂ Pd/C. Valores obtidos por média aritmética
Tabela 5 – Valores de tamanho de partícula obtidos por meio dos histogramas confeccionados para os diferentes materiais bimetálicos, sintetizados pelo método de impregnação55
Tabela 6 – Valores de distribuição de composição atômica para PdAg ₂ /C, AgPd/C e Pd ₂ Ag/C. Valores obtidos por média aritmética

LISTA DE ABREVIATURAS

AFC – Alkaline Fuel Cell – Célula a Combustível Alcalina

PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* – Célula de Membrana Polimérica de Intercâmbio de Próton

PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell – Célula a Combustível de Ácido Fosfórico

MCFC - Molten Carbonate Fuel Cell - Célula a Combustível de Carbonato Fundido

SOFC – *Solid Oxide Fuel Cell* – Célula a Combustível de Óxidos Sólidos

DBFC - Direct Borohydride Fuel Cell - Célula a Combustível de Borohidreto Direto

DMFCs - Direct Methanol Fuel Cells - Células de Metanol Direto

BOR - Borohydride Oxydation Reaction - Reação de Oxidação de Borohidreto

DFT – Density Functional Theory – Teoria da Densidade Funcional

DEMS – Differential Electrochemical Mass Spectrometry – Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial

FTIR – Fourier Transform Infra-red Spectroscopy – Infravermelho com Transformada de Fourier

XRD – X-ray Diffraction – Difratometria de Raios X

HRTEM – High Resolution Transmission Electron Microscopy – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

XEDS – X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

XAS – X-ray Absorption Spectroscopy – Espectroscopia de Absorção de Raios X

HER – Hydrogen Evolution Reaction – Reação de Evolução de Hidrogênio

HOR - Hydrogen Oxidation Reaction - Reação de Oxidação de Hidrogênio

SUMÁRIO	
---------	--

1. INTRODUÇÃO	14
1.1 Considerações Iniciais	14
1.2 Reação de Oxidação de Íons Borohidreto	16
1.2.1 Reação de Eletro-oxidação de Íons Borohidreto em Au	20
1.2.2 Reação de Eletro-oxidação de Íons Borohidreto em Pt	21
1.3 ELETROCATALISADORES	22
2. OBJETIVOS	24
3. PARTE EXPERIMENTAL	25
3.1 Preparação dos Eletrocatalisadores	25
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETROCATALISADORES	26
3.2.1 Difratometria de Raios X, Espectroscopia de Energia Dispersiva de l	Raios X e
Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução	26
3.3 Experimentos eletroquímicos	26
3.4 Monitoramento da formação de H_2 durante a reação por Especte	ROMETRIA
DE MASSAS ELETROQUÍMICA DIFERENCIAL <i>ON-LINE</i>	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1 ELETROCATALISADORES CONSTITUÍDOS POR METAIS PUROS	29
4.1.1 Caracterização dos Eletrocatalisadores: Au/C, Ag/C, Pt/C e Pd/C	29
4.1.1.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução	29
4.1.1.2 Difratometria de Raios X	31
4.1.2 Estudos de Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial o	n-line em
Au/C, Ag/C, Pt/C e Pd/C	32
4.1.3 Experimentos Eletroquímicos com Eletrocatalisadores Puros: Au/C, Ag	c/C, Pt/C e
<i>Pd/C</i>	35
4.1.4 Estudo da Reação de Oxidação de Borohidreto em Paládio (Pd/C)	
4.1.4.1 Efeito da carga de Pd/C	
4.1.4.2 Efeito da concentração de BH_4^- e BH_3OH^-	42
4.2 Eletrocatalisadores Bimetálicos	45
4.2.1 Caracterização dos Eletrocatalisadores Bimetálicos Sintetizados pelo M	Método de
Redução Química: Ag ₂ Pd/C, Au ₂ Ag/C, Au ₂ Pt/C e Pt ₂ Pd/C	45
4.2.1.1 Difratometria de Raios X	45
4.2.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução	48

4.2.1.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
4.2.2 Experimentos Eletroquímicos com os Eletrocatalisadores Bimetálicos
Sintetizados pelo Método de Redução Química: Ag ₂ Pd/C, Au ₂ Ag/C, Au ₂ Pt/C e Pt ₂ Pd/C
4.2.3 Caracterização dos Eletrocatalisadores Bimetálicos de AgPd/C em Diferentes
Razões Atômicas53
4.2.3.1 Difratometria de Raios X53
4.2.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução54
4.2.3.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
4.2.4 Experimentos Eletroquímicos com os Eletrocatalisadores Bimetálicos
Sintetizados pelo Método de Impregnação: PdAg2/C, AgPd/C e Pd2Ag/C56
4.2.5 Estudos de Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial on-line em
<i>PdAg₂/C</i>
5. CONCLUSÕES
REFERÊNCIAS61

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Tecnologias que permitem a obtenção de energia renovável e sua utilização de forma eficiente para que se tenha sustentabilidade ambiental, social e econômica, oferecem grande potencial para atender as futuras demandas por energia. Atualmente, as baterias de íons lítio são aplicadas em dispositivos eletrônicos portáteis devido às suas características relacionadas com alta densidade de energia e custo. Grandes esforços têm sido feitos para diminuírem suas resistências internas e aumentarem suas densidades de energia e potência devido à exigente demanda para aplicações em veículos elétricos e veículos elétricos híbridos. Entretanto, a baixa capacidade de armazenamento e a difusão lenta de íons lítio no cátodo limitam seus desempenhos [1].

As células a combustível constituem uma classe atrativa de conversores de energia renovável e sustentável, porém desconsiderando questões práticas, tais como custos de fabricação e de materiais, as duas dificuldades técnicas fundamentais das células a combustível são: (i) a taxa de diversas reações é lenta em temperaturas abaixo de 100°C, levando à baixas correntes e potência e (ii) hidrogênio não é um combustível prontamente disponível [2]. Para resolver estas dificuldades, diferentes tipos de células a combustível têm sido testados: Células Alcalinas (AFC – *Alkaline Fuel Cell*), Eletrólito Polimérico Sólido (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), Ácido Fosfórico (PAFC – *Phosphoric Acid Fuel Cell*), Carbonato Fundido (MCFC – *Molten Carbonate Fuel Cell*) e Óxidos Sólidos (SOFC – *Solid Oxide Fuel Cell*). Estes diferentes tipos são geralmente distinguidos pelo eletrólito utilizado, apesar de existirem, também, outras diferenças importantes, como temperaturas de operação e aplicações.

Ao contrário das baterias de íons lítio, que apresentam densidade de energia suficiente, mas com limitações de automonia [3], as células a combustível, alimentadas com combustíveis líquidos, são uma alternativa promissora para a aplicação em dispositivos portáteis, pois apresentam alta densidade de energia e autonomia, combinada com a facilidade de armazenamento do combustível. As PEMFCs têm sua disposição comercial ainda dificultada, devido, principalmente, ao custo dos materiais eletrocatalisadores, que são limitados a metais nobres devido ao eletrólito ácido (dissolução de metais não nobres – de acordo com o diagrama de Pourbaix [4]), e à eletroconversão ineficiente de combustíveis tais como o etanol, ou outros compostos orgânicos com mais de dois carbonos, em temperatura ambiente. Apesar das células a combustível alcalinas serem sistemas relativamente complexos, quando comparadas com as PEMCFs (dificuldade para administrar a água formada no cátodo) [2], geralmente, as velocidades da maioria das reações eletroquímicas são mais rápidas em meio alcalino do que em meio ácido e, ainda, principalmente, torna-se possível o uso de eletrocatalisadores formados por metais não nobres [5]. Então, os eletrodos utilizados nas AFCs são considerados mais baratos se comparados aos eletrodos utilizados em outros tipos de células.

Com as vantagens das células a combustível alcalinas, as células alimentadas com íons borohidreto (DBFC – *Direct Borohydride Fuel Cells*) exibem uma alta voltagem teórica (1,64 V vs. ENH) devido ao baixo potencial reversível termodinâmico para a eletro-oxidação do BH_4^- ($E^0 = -1,24$ V vs. ENH) [6]. Esta célula consiste na combinação de um ânodo, no qual se tem a eletro-oxidação de íons borohidreto (Equação 1) e de um cátodo, onde acontece a reação de redução de oxigênio molecular (Equação 2), normalmente proveniente do ar [7], conforme o esquema apresentado na Figura 1.

Ânodo:

 $\begin{array}{ll} \operatorname{BH}_4^- + 8 \ \operatorname{OH}^- \to \operatorname{BO}_2^- + 6 \ \operatorname{H}_2\operatorname{O} + 8 \ \operatorname{e}^- & (E^0 = -1, 24 \ \operatorname{V} \ vs. \ \operatorname{ENH}) & \operatorname{Equa}_{\tilde{a}} \operatorname{ca}_0 \ 1 \\ \operatorname{C\acute{a}todo:} & & \\ \operatorname{O}_2 + 2 \ \operatorname{H}_2\operatorname{O} + 4 \ \operatorname{e}^- \to 4 \ \operatorname{OH}^- & (E^0 = 0, 40 \ \operatorname{V} \ vs. \ \operatorname{ENH}) & \operatorname{Equa}_{\tilde{a}} \operatorname{ca}_0 \ 2 \\ \operatorname{Rea}_{\tilde{a}} \operatorname{ca}_0 \ \operatorname{Global:} & & \\ \operatorname{BH}_4^- + 2 \ \operatorname{O}_2 \to \operatorname{BO}_2^- + 2 \ \operatorname{H}_2\operatorname{O} & (E = 1, 64 \ \operatorname{V} \ vs. \ \operatorname{ENH}) & & \\ \operatorname{Equa}_{\tilde{a}} \operatorname{ca}_0 \ 3 \end{array}$

Figura 1 – Esquematização de uma célula de borohidreto direto [8].



Adaptada do original: ROSTAMIKIA, G.; JANIK, M. J. Direct borohydride oxidation: mechanism determination and design of dlloy catalysts guided by density functional theory. **Energy & Environmental Science**, v. 3, p. 1262-1274, 2010.

O uso de borohidreto como combustível para uma célula alcalina foi reportado nos anos 60 [9,10], porém o interesse em seu estudo aumentou a partir de 1999, após demonstrações deste tipo de célula [11]. As DBFCs são consideradas atrativas como fontes de energia, especialmente para aplicações portáteis e são uma alternativa às células de metanol direto (DMFCs – *Direct Methanol Fuel Cells*), as quais possuem baixa potência, o que as restringe para aplicações onde se requer consumo lento e estável de eletricidade por períodos longos [2]. O sistema da DBFC ainda continua, entretanto, limitado pela lenta cinética de reação de oxidação de borohidreto (BOR – *Borohydride Oxidation Reaction*), bem como pela possibilidade do cruzamento (*crossover*) do combustível para o compartimento do cátodo e, ainda, pela dificuldade de remoção dos subprodutos oriundos da BOR.

Tanto o BH_4^- quanto seu produto de oxidação, borato (BO_2^-), são relativamente inertes e não tóxicos se comparados à outros combustíveis, tais como metanol, etanol, gasolina e gás natural. Borato pode ser reciclado para produzir BH_4^- e as técnicas envolvidas nesse processo de reciclagem estão sob investigação [12,13]. Como combustível, o borohidreto de sódio é menos inflamável e volátil que a gasolina, porém é mais corrosivo, é pouco tóxico quando comparado com outros sais e, relativamente, pouco agressivo ao ambiente devido a baixa toxicidade dos boratos. É facilmente armazenado como pó, relativamente estável em solução alcalina (mas NaBH₄ espontaneamente se hidrolisa em pH abaixo de 12 e numa grande variedade de metais e óxidos) e apresenta uma considerável densidade de energia [14,15].

1.2 REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE ÍONS BOROHIDRETO

Os metais eletrocatalisadores mais comumente estudados para a reação de oxidação de borohidreto são formados por ouro e platina [15,16]. Entretanto, nestes metais, a oxidação total do borohidreto, envolvendo 8 elétrons por espécie BH_4^- (Equação 1) [16], compete com vias paralelas de reação, como a reação de hidrólise (Equação 4), fazendo com que seja menor o número de elétrons trocados por cada ânion BH_4^- . Como resultado, se tem uma diminuição na eficiência Faradaica total.

$$BH_4 + 2 H_2O \rightarrow BO_2 + 4 H_2$$
 Equação 4

A Figura 2 mostra uma esquematização da competição entre a hidrólise e a reação direta de oxidação do íon borohidreto. Com a reação de oxidação direta de BH_4^- para BO_2^- , tem-se o aproveitamento máximo de energia e de número de elétrons. Por outro lado, se a reação seguir o caminho da hidrólise, tem-se a formação de hidrogênio molecular e, se o material eletrocatalisador for ativo para oxidar o H_2 (como a Pt), tem-se o aproveitamento dos

oito elétrons provenientes da oxidação das quatro moléculas de hidrogênio geradas. Assim, no caso do uso de metais ativos para oxidar hidrogênio molecular e, se a reação seguir um caminho preferencial de hidrólise, com a consecutiva formação de H₂, tem-se, puramente, a reação de oxidação de hidrogênio. Portanto, para este caso, o boro age como um "transportador" ou "armazenador" de hidrogênio. Nota-se, no entanto, que este caminho da reação conduz a uma perda de parte da energia química armazenada no BH_4^- (reação exotérmica). Quantitativamente, este caminho reacional proporciona uma perda de energia de aproximadamente 25% por cada molécula de BH_4^- se comparado à oxidação seguindo a via direta, formando BO_2^- . A produção de hidrogênio for desprendido da célula, pois menos do que 8 elétrons serão gerados por molécula de borohidreto [8].

Figura 2 – Esquematização da competição entre a hidrólise e a reação direta de oxidação do íon borohidreto [8].



Adaptada do original: ROSTAMIKIA, G.; JANIK, M. J. Direct borohydride oxidation: mechanism determination and design of dlloy catalysts guided by density functional theory. **Energy & Environmental Science**, v. 3, p. 1262-1274, 2010.

A oxidação ou hidrólise dos íons borohidreto deve contemplar a quebra das quatro ligações B–H. Cálculos por meio da Teoria do Funcional da Densidade (DFT – *Density Functional Theory*) [8] indicam que essas quatro quebras de ligação são ativadas e relativamente lentas sobre a superfície de Au(111), mas, por outro lado, essas etapas são rápidas sobre a superfície de Pt(111). A atividade para a dissociação da ligação B–H é um fator chave para determinar a atividade relativa do eletrocatalisador e explica porque a reação se inicia em sobrepotenciais menores para a Pt(111) em relação ao Au(111). Nestes casos, a adsorção de borohidreto em Pt(111) ocorre com a dissociação de três ligações B–H, deixando H_{ads} e BH_{ads} na superfície. A adsorção dissociativa de borohidreto é favorável sobre Pt(111) em todos os potenciais acima do potencial de equilíbrio termodinâmico. No entanto, a velocidade de oxidação de intermediários BH_{ads} (através da formação de BHOH) é lenta e só

se torna favorável acima de -0,72 V *vs.* Hg/HgO/OH⁻. Em Au(111) a adsorção de borohidreto é molecular e a ativação da quebra da ligação B-H acontece somente em maiores potenciais em relação à Pt(111). Os resultados dos cálculos teóricos [8] mostram que tanto em Au como em Pt, uma vez que todos os passos de ativação da ligação B–H são favoráveis, a oxidação passa a ser um processo com energia livre favorável até o produto final.

A Figura 3 mostra os caminhos de oxidação de íons borohidreto sobre Au(111), previstos por DFT, onde são apresentadas as espécies envolvidas, como intermediários adsorvidos e o número de elétrons produzidos até a geração de uma determinada espécie. Os passos na vertical envolvem quebras de ligação B–H e a adição do ânion OH⁻ presente no eletrólito, formando água. Os passos na horizontal são relacionados à formação da ligação B–OH através da adição de ânions OH⁻ às espécies adsorvidas.

Figura 3 – Passos reacionais da oxidação de BH_{4 ads} sobre a superfície de Au(111) [8].



Adaptada do original: ROSTAMIKIA, G.; JANIK, M. J. Direct borohydride oxidation: mechanism determination and design of dlloy catalysts guided by density functional theory. **Energy & Environmental Science**, v. 3, p. 1262-1274, 2010.

Como mencionado acima, os primeiros passos durante o curso da BOR envolvem a quebra da ligação B–H. Se o grau de cobertura de H_{ads} for maior que deveria ser no equilíbrio com o gás H_2 presente, tem-se o desprendimento de hidrogênio, seguindo a reação 5:

Por outro lado, em potenciais maiores, a reação de oxidação torna-se favorável:

$H_{ads} + OH^- \rightarrow H_2O + e^-$ Equação 6

Deste modo, a competição entre as equações 5 e 6 irá determinar a ocorrência de uma reação de hidrólise ou uma reação de oxidação. Assim, adsorções de BH_4^- fortes devem resultar em rápida quebra da ligação B–H e, consequentemente, em altos graus de recobrimento por H_{ads} (hidrólise) e baixa atividade para a adição de oxigênio. Por outro lado, forças de adsorção fracas devem resultar em baixas atividades para a quebra B-H, mas com alta atividade para a adição de oxigênio. Em Pt (adsorção forte) tem-se alta taxa de hidrólise em potenciais próximos do circuito aberto, decrescendo significativamente com o aumento do potencial do eletrodo [17]. Já em Au (adsorção fraca), tem-se um pico de formação de H_2 em potenciais maiores, o que é devido ao aumento da ativação da quebra da ligação B–H com o aumento do potencial [18]. Portanto, um eficiente eletrocatalisador para a BOR deve apresentar um balanço ótimo entre a quebra da ligação B–H e a habilidade para catalisar a adição de oxigênio.

No caso particular de se ter um metal que apresente alta força de adsorção para BH_4^- , tem-se a combinação entre os H_{ads} e posterior formação de H_2 e, se este metal for ativo para oxidar hidrogênio molecular, como a Pt, tem-se a ocorrência da reação de oxidação de hidrogênio. Portanto, neste caso, tem-se um ânodo que opera com íons BH_4^- , mas que, ao invés de conduzir a oxidação direta, promove a oxidação do H_2 formado, com a vantagem da rápida cinética de oxidação do H_2 , gerando 2 elétrons por molécula (Equação 7).

$$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2 H_2O + 2 e^-$$
 Equação 7

Investigações por eletrodo rotatório, espectrometria de massas eletroquímica diferencial (DEMS – *Differential Electrochemical Mass Spectrometry*) on-line e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourrier (FTIR – *Fourier Transform Infra-red Spectroscopy*) in situ [6,17,43] auxiliaram na compreensão dos possíveis passos da reação de oxidação de borohidreto, utilizando-se ouro e platina como eletrocatalisadores, abaixo elencados:

1.2.1 Reação de Eletro-oxidação de Íons Borohidreto em Au

i) *E* < 200 mV *vs*. ERH [6]:

Não há corrente faradaica, mas a formação da espécie BH₃OH⁻_{ads} é detectada por FTIR *in situ*. Portanto, tem-se o seguinte passo inicial:

$$BH_4^- + H_2O \rightarrow BH_3OH_{ads}^- + H_2$$
 Equação 8

ii) 200 mV vs. ERH < *E* < 500 mV vs. ERH:

Tem-se o início da BOR com a presença de espécies BH_2 (com o aumento do grau de cobertura, com o aumento o potencial do eletrodo). Além disso, nota-se um aumento significativo da hidrólise heterogênea, devido ao aumento da força de adsorção de BH_4^- na superfície do eletrodo, promovendo uma grande produção de H_2 (detecção por DEMS *on-line*), seguindo a equação 9:

$$\begin{array}{ll} BH_{3}OH^{-}_{ads} \rightarrow BH_{2}OH_{ads} + \frac{1}{2} H_{2} + e^{-} & Equação \ 9 \\ e \\ BH_{3}OH^{-}_{ads} + OH^{-} \rightarrow BH_{2}OH_{ads} + H_{2}O + 2e^{-} & Equação \ 10 \\ seguido \ por: \\ BH_{2}OH^{-}_{ads} + OH^{-} \rightarrow BH_{2}(OH)_{2}^{-} & Equação \ 11 \end{array}$$

iii) *E* > 500 mV *vs*. ERH:

A taxa de formação de espécies BH_2 decresce e a concentração de BH_3 aumenta e atinge um máximo em 800 mV *vs*. ERH. Concomitantemente, nota-se o aparecimento da banda associada à ligação B-O. Assim, foi proposto que a hidrólise heterogênea do BH_4^- se torna uma etapa minoritária, enquanto que a direta eletro-oxidação do borohidreto se torna a etapa majoritária da BOR. Os passos reacionais propostos foram:

$BH_4 + s + OH \rightarrow BH_{3,ads} + H_2O + 2e^{-1}$	Equação 12
$BH_{3,ads} + OH^- \rightarrow BH_3OH_{ads}^-$	Equação 13
$BH_3OH_{ads}^- + OH^- \rightarrow BH_2OH_{ads}^- + H_2O^- + 2e^-$	Equação 14
$BH_2OH_{ads} + 5OH^- \rightarrow BO_2^- + 4H_2O + 4e^-$	Equação 15

Onde, as Equações 14 e 15, resultam na Equação 16:

$BH_3OH^- + 6OH^- \rightarrow BO_2^- + 6e^- + 5H_2O$

1.2.2 Reação de Eletro-oxidação de Íons Borohidreto em Pt

i) Em potenciais próximos do circuito aberto (E ~ 20 mV vs. ERH) [17]:

Há um forte desprendimento de hidrogênio, o que evidencia alta taxa de hidrólise heterogênea (experimentos de DEMS *on-line*), seguindo, possivelmente a Equação 8. Esta hidrólise ocorre acentuadamente em circuito aberto (E ~ -900 mV *vs.* Hg/HgO/OH⁻). Este potencial encontra-se dentro da região onde ocorre a adsorção/dessorção de hidrogênio em Pt, em eletrólito alcalino [19]. Assim, é provável que, nesta região de potencial, a Pt promova a desidrogenação ou forte adsorção do BH_4^- , produzindo um alto grau de recobrimento por H, o que conduz à H₂. Isto explica a forte hidrólise em potenciais próximos do circuito aberto. Uma vez que o eletrodo é polarizado em potenciais mais altos que -900 mV *vs.* Hg/HgO/OH⁻, o grau ou força de adsorção de hidrogênio decresce, o que provoca, também, o decréscimo da hidrólise heterogênea.

ii) 20 mV vs. ERH < *E* < 700 mV vs. ERH:

Os resultados indicam alta corrente Faradaica e nenhuma ou desprezível formação de H₂. Neste contexto, é provável que a BOR ocorra seguindo os passos propostos para Au, como descrito pelas equações de 12 a 15.

iii) *E* > 700 mV *vs*. ERH:

Acima de 700 mV *vs.* ERH, tem-se a formação de espécies oxigenadas na Pt, (Pt-OH) de acordo com a equação 17. Com isso, tem-se uma competição entre as espécies OH^- e BH_4^- por sítios de Pt. Essa competição por sítios ativos acaba levando a uma maior cobertura de OH (maior força de adsorção), o que pode conduzir a reação por meio de um passo mais próximo de, Equação 18:

$Pt + OH^- \rightarrow Pt-OH + e^-$	Equação 17
$BH_3OH_{ads} \rightarrow BH_2OH_{ads} + \frac{1}{2}H_2 + e^{-1}$	Equação 18

Equação 16

1.3 ELETROCATALISADORES

Investigações prévias [20,21,22] têm utilizado a combinação de um metal menos ativo para o desprendimento de hidrogênio (Ag e Au) com um metal mais ativo para o desprendimento de hidrogênio (Ir, Pd, Pt e Ni), melhorando, assim, a atividade dos ânodos e mantendo alta eficiência coulômbica. Equivalentemente, pode-se mencionar que metais como Ag e Au possuem baixa reatividade química (baixo centro de banda eletrônica [23]) e promovem a adsorção molecular (não dissociativa) dos íons borohidreto, ao passo que metais mais reativos (alto centro de banda) promovem a adsorção dissociativa. Estudos recentes da combinação de paládio com outros elementos mostraram que para a combinação entre este metal e ouro, a atividade catalítica para a oxidação de BH₄, em baixos potenciais, pode ser mantida até a substituição de 50 % dos átomos de paládio pelos átomos de ouro [24]. Outros estudos [25] mostraram que o eletrocatalisador mais ativo para a oxidação de borohidreto é a combinação entre paládio e irídio, seguido por paládio puro, uma vez que ambos apresentaram baixas inclinações de Tafel e altas densidades de corrente de troca (características de um bom eletrocatalisador). Por outro lado, recentemente, simulações e cálculos por DFT foram feitos para guiar a confecção de eletrocatalisadores metálicos para a BOR. Para avaliar metais que possibilitem um balanço ótimo entre as duas tendências opostas mencionadas acima, foram calculadas as energias livre de adsorção de BH₄⁻ para diversos metais de transição, como apresentado na Tabela 1 [8]:

Tabela 1 – Cálculo de DFT da energia livre de adsorção de borohidreto.	Onde	"М"	indica	adsorção	molecular
(adsorção fraca) e "D" indica adsorção dissociativa (adsorção forte) [8].					

	Co	Ni	Cu
	-1,25 D	-1,97 D	-0,44 M
Ru	Rh 📂	<u>Pd</u>	Ag 🔶
-1,60 D	-1,48 D	-2,16 D	+0,05 M
Os	Ir 🛏	\underline{Pt}	<u>Au</u>
-1,85 D	-2,01 D	-1,85 D	+ 0,54 M

Adaptada do original: ROSTAMIKIA, G.; JANIK, M. J. Direct borohydride oxidation: mechanism determination and design of dlloy catalysts guided by density functional theory. **Energy & Environmental Science**, v. 3, p. 1262-1274, 2010.

Nota-se que somente Au, Ag e Cu apresentam adsorções moleculares, ou seja, não dissociativas (endergônicas, adsorções fracas), ao passo que as adsorções são todas dissociativas (exergônicas, adsorções fortes) para todos os outros metais de transição investigados (quanto mais negativas, mais fortes). Os valores das energias de adsorção

indicam que o cobre pode ser ideal para a oxidação de borohidreto. No entanto, este metal forma óxidos em pH 14 e na faixa de potenciais de interesse para a BOR. Entretanto, a combinação entre Au e Cu, formando ligas metálicas, garante maior estabilidade ao Cu [26,27]. Ao mesmo tempo, a formação da liga Au-Cu produz uma energia de adsorção de íons borohidreto nos sítios ativos de Au, +0,32 eV (em -0,5V *vs.* ENH), ou seja, leva à uma maior força de adsorção ou maior atividade para quebra da ligação B–H em relação ao Au puro.

Sendo assim, neste trabalho, estudou-se a combinação entre os elementos em destaque inseridos na Tabela 1 (onde as setas indicam quais metais foram combinados), pois a combinação entre metais com diferentes valores de energia de adsorção pode conduzir a uma força de adsorção de BH_4^- na superfície bimetálica que leva a um balanço mais próximo do balanço ótimo para as tendências opostas de quebra da ligação B–H e adição de oxigênio.

Com base nas considerações feitas para a BOR, foram definidos os seguintes objetivos:

(1) Síntese e caracterização de nanopartículas de metais puros e bimetálicas formadas pela combinação entre metais com energias livre de adsorção para BH₄⁻ previamente conhecidas, com o objetivo de balancear as tendências opostas apresentadas acima;

(2) Estudo do efeito da carga de eletrocatalisador no eletrodo e da concentração de borohidreto e hidroxiborano (intermediário reacional) na solução para o eletrocatalisador mais ativo;

(3) Correlacionar a dependência da atividade eletrocatalítica para a BOR com a modificação da energia de adsorção do material bimetálico (modificação da estrutura eletrônica dos metais envolvidos);

(4) Monitorar a hidrólise, com a consecutiva formação de H₂, por meio de medidas de Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial *on-line* (DEMS – *Differential Electrochemical Mass Spectrometry*).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 PREPARAÇÃO DOS ELETROCATALISADORES

As nanopartículas metálicas e bimetálicas de Au, Ag, Pt, Pd, Au₂Ag, Au₂Pt, Ag₂Pd e Pt₂Pd suportadas sobre pó de carbono (Vulcan XC-72R, 20 - 30 nm), formadas por 20% em massa dos metais sobre carbono, (representadas por Au/C, Ag/C, Pt/C, Pd/C, Au₂Ag/C, Au₂Pt/C, Ag₂Pd/C e Pt₂Pd/C) foram sintetizadas por meio da redução química de HAuCl₄, AgNO₃, PtCl₂, Pd(NO₃)⁻. xH₂O, HAuCl₄ + AgNO₃, HAuCl₄ + PtCl₂, AgNO₃ + Pd(NO₃)₂ . xH₂O e PtCl₂ + Pd(NO₃)₂ . xH₂O, respectivamente, com NaBH₄. Nesta síntese, dissolveu-se o precursor metálico em uma solução aquosa contendo o estabilizador citrato de sódio, a qual foi mantida sob agitação magnética. Em seguida, adicionou-se, uma solução contendo NaBH₄, para redução dos íons metálicos. Após a redução química, adicionou-se uma suspensão de pó de carbono, previamente mantida em ultrassom. Manteve-se este sistema sob agitação por 48 horas, para o ancoramento das nanopartículas no carbono, em seguida, a suspensão foi filtrada a vácuo e secada em estufa a 70°C por 24 horas.

Com o objetivo de se obter materiais com maior grau de liga, utilizou-se o método de impregnação [28] para a síntese de nanopartículas bimetálicas compostas por Ag e Pd com diferentes composições: Ag₂Pd/C (aqui nomeada como PdAg₂/C, para diferenciação entre o mesmo material sintetizado por redução química), AgPd/C e Pd₂Ag/C. Para esta síntese, solubilizou-se o precursor metálico em uma suspensão de pó de carbono contendo uma mistura de água e álcool isopropílico. Deixou-se este sistema em ultrassom por 20 minutos. Em seguida, manteve-se o sistema sob agitação magnética, em banho-maria até total evaporação do solvente, para que houvesse a impregnação dos íons metálicos no pó de carbono. Colocou-se o pó de carbono impregnado na estufa por 12 horas e, posteriormente, este foi submetido a um tratamento térmico em forno tubular (MAITEC) em atmosfera de argônio a 100° C por uma hora, para a eliminação da água remanescente, seguido por tratamento em atmosfera de H₂ a 200^oC para a redução dos íons metálicos.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETROCATALISADORES

3.2.1 Difratometria de Raios X, Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X e Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

Medidas de difração de raios X (XRD, X-Ray Diffraction) foram conduzidas em um difratrômetro RIGAKU modelo ULTIMA IV (radiação Cu Ka) com o objetivo de estimar o parâmetro de rede [29] e tamanho médio dos cristalitos [30] dos eletrocatalisadores sintetizados. Para a obtenção da distribuição do tamanho médio e da distribuição de composição atômica das partículas dos materiais compostos por Pd/C, Ag/C, Ag₂Pd/C, PdAg₂/C, AgPd/C e Pd₂Ag/C, utilizaram-se as técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM - High Resolution Transmission Electron Microscopy) e de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (XEDS - X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy). Prepararam-se as amostras pela simples deposição física dos pós eletrocatalisadores em uma pequena grade de cobre (200 Mesh) recoberta com carbono. As medidas de microscopia foram conduzidas em um microscópio Jeol 2010, com um filamento de LaB₆ operando à 200 kV, à uma resolução de 1,9 Å ponto a ponto. Para cada amostra escolheu-se aleatoriamente quatro zonas diferentes e para cada zona foram coletadas cinco micrografias. As medidas de espectroscopia foram conduzidas em um equipamento X-EDS Probe (Oxford - Inca) acoplado ao microscópio, e para cada zona analisou-se a composição atômica de maneira global e sobre grãos grandes e pequenos.

3.3 EXPERIMENTOS ELETROQUÍMICOS

Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água ultrapura obtida de um sistema Milli-Q (Millipore). As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma meia célula eletroquímica com três eletrodos em uma solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹, na presença ou ausência de NaBH₄, BH₃OH⁻ 10⁻⁴, 10⁻³, 10⁻² e 10⁻¹ mol L⁻¹. Para BH₃OH⁻, utilizou-se o reagente NH₃BH₃ que espontaneamente é convertido à BH₃OH⁻ em solução alcalina [31].

Um fio de ouro de alta área foi utilizado como contra-eletrodo e Hg/HgO/OH⁻, no mesmo eletrólito, como eletrodo de referência. Os eletrodos de trabalho compostos pelas nanopartículas sintetizadas foram confeccionados por meio da deposição destas nanopartículas na forma de camada fina [32,33] em um disco de carbono vítreo com 5 mm de diâmetro ($\approx 0,196$ cm²) em eletrodos de disco rotatório e disco-anel rotatório (somente o

estudo da oxidação de NaBH₄). Para cada eletrocatalisador, preparou-se uma suspensão, em álcool isopropílico, de 2,0 mg mL⁻¹ de metal/C em álcool por dispersão em ultrassom. Pipetou-se uma alíquota desta suspensão sobre a superfície do substrato de carbono vítreo, seguida por evaporação do álcool. Posteriormente, pipetou-se uma alíquota de solução 0,05 wt. % de Nafion® sobre a camada catalítica, para a fixação do material catalisador, seguida também por evaporação do solvente. As quantidades de materiais depositados, dependendo do experimento, foram de 5, 10, 20 e 40 μ L, o equivalente as cargas de 5,1 10⁻⁵, 1,0 10⁻⁴, 2,0 10⁻⁴ e 4,0 10⁻⁴ g cm⁻², respectivamente. No eletrodo de disco-anel, o anel (ouro) foi usado como sensor de BH₃OH produzido no disco, para isso, mediu-se a magnitude de corrente de oxidação desta espécie no anel a um potencial constante de - 0,73 V *vs.* Hg/HgO/OH⁻ (potencial suficientemente baixo para não oxidar BH₄⁻, mas alto para oxidar BH₃OH⁻).

Todas as condições experimentais, descritas acima, foram mantidas para o estudo da reação de oxidação de hidrogênio. Borbulhou-se, por 15 minutos, argônio na solução de NaOH 1,0 mol L^{-1} e em seguida, borbulhou-se, por 30 minutos, hidrogênio e este permaneceu durante a realização das medidas.

Os experimentos eletroquímicos foram conduzidos em temperatura ambiente e/ou controlada à 25°C, utilizando-se um termostato Hakee-K20. Voltametria cíclica foi utilizada para avaliar a área eletroquímicamente ativa e a reatividade eletroquímica dos eletrocatalisadores. Utilizaram-se potenciostatos AUTOLAB PGSTAT 128N, SOLARTRON SI 1287 e/ou Biologic VSP – *Bipotentiostat*, para obtenção de curvas de polarização de estado estacionário e de voltametrias cíclicas feitas em eletrodos de disco rotatório, nas velocidades de 0, 100, 400, 900, 1600 e 2500 rpm. . Em todos os casos, empregaram-se as velocidades de varredura de 5 e/ou 20 mV s⁻¹.

3.4 Monitoramento da formação de H_2 durante a reação por Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial *on-line*

Realizou-se o monitoramento da formação de H_2 durante o curso da BOR por Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial (DEMS – *Differential Electrochemical Mass Spectrometry*) *on-line* [34,35] em uma célula de fluxo [36]. Esta técnica permite o monitoramento da corrente Faradaica, e a natureza e quantidade das espécies químicas gasosas ou voláteis geradas na interface eletrodo/eletrólito. O equipamento de DEMS é formado por uma conexão de uma célula eletroquímica (com eletrólito estagnante ou em fluxo) a um espectrômetro de massas. A interface entre o alto vácuo do espectrômetro e o eletrólito da célula eletroquímica é feita por uma membrana porosa hidrofóbica de Teflon® sobreposta em uma placa porosa de aço inoxidável. A Figura 4 apresenta o esquema de uma célula eletroquímica de fluxo, adaptada para o acoplamento no espectrômetro de massas [36], empregada neste trabalho. Para o caso particular deste trabalho, a vantagem desta célula em relação às demais, com eletrólito estagnante [34,35], é a flexibilidade para o eletrodo de trabalho. Neste caso, foi possível o emprego de eletrodos de carbono vítreo (inativo para a BOR) para a deposição das nanopartículas de eletrocatalisadores. Desta forma, não se teve a interferência do substrato sobre a cinética da BOR, como era observado para células de eletrólito estagnante, onde o eletrodo (geralmente formado por um *sputtering* de Au para o contato elétrico) era localizado diretamente sobre a membrana hidrofóbica [18].

Figura 4 – (a) Esquematização da célula eletroquímica de fluxo (*Dual Thin Layer Flow Cell* [37]), feita em *Kel-F*, adaptada para o acoplamento no espectrômetro de massas, mostrando o caminho seguido pelo eletrólito. A entrada de eletrólito é feita na configuração *wall-jet* até a superfície do eletrodo que está em um volume V1; os produtos da reação migram para a segunda câmara, V2, onde se tem a interface com o espectrômetro de massas, e o excesso deixa a célula, como indicado na figura. (b) Visão geral da célula de fluxo: (1) Suporte para o contato elétrico do eletrodo trabalho; (2) Cavidade do eletrodo de trabalho; (3) Eletrodo de trabalho; (4), (5) Espaçador de Teflon; (6) Membrana de Teflon; (7) Frita de aço; (8) Conexão de aço para o espectrômetro; (9) Capilares contatos elétricos (alternativo) ; (10) Capilares de entrada e saída de eletrólito; (11) Capilares conectores [36].



Fonte: BALTRUSCHAT, H. Differential electrochemical mass spectrometry. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, v. 15, p. 1693 - 1706, 2004.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ELETROCATALISADORES CONSTITUÍDOS POR METAIS PUROS

4.1.1 Caracterização dos Eletrocatalisadores: Au/C, Ag/C, Pt/C e Pd/C

4.1.1.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

As Figuras 5 A, B, C e D apresentam as imagens de TEM e o histograma confeccionado para o eletrocatalisador Pd/C sintetizado pelo método coloidal. Nota-se que este catalisador está bem disperso sobre o carbono e as partículas, relativamente homogêneas, apresentam um tamanho médio de 2,3 nm, apresentando poucas zonas de aglomeração de paládio.

Figura 5 – (A, B e C) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para Pd/C, preparado por redução com borohidreto de sódio. (D) Histograma da distribuição numérica relativa de tamanho de partícula.





As imagens de TEM obtidas para o material de Ag/C estão apresentadas nas Figuras 6 A, B, C e D. Observa-se que as partículas estão heterogeneamente distribuídas sobre o carbono e que há a presença de zonas com grandes aglomerações (~50 nm de diâmetro) e zonas com muitas partículas com diâmetros menores que 1 nm. Portanto, o eletrocatalisador de Ag/C apresenta baixa área superficial total quando comparado com materiais comumente utilizados formados por metais nobres tais como Au/C e Pt/C, que possuem tamanho entre 2 e 5 nm.

Figura 6 – (A, B, C e D) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para Ag/C, preparado por redução com borohidreto de sódio.



4.1.1.2 Difratometria de Raios X

A Figura 7 mostra os difratogramas de Raios X obtidos para as nanopartículas compostas pelos metais puros, sintetizadas pelo método de redução química. Analisando-se as posições, as quantidades e as intensidades relativas dos picos de difração, nota-se que a estrutura das nanopartículas é cúbica de face centrada (fcc – *face-centered cubic*), sendo os picos mais intensos, próximos de 39°, correspondentes à reflexão dos planos 111 das células unitárias.

Figura 7 – Difratogramas de Raios X obtidos para os eletrocatalisadores formados por (A) Au/C, (B) Ag/C, (C) Pt/C e (D) Pd/C.



Por meio da equação de Scherrer (Equação 19), foram estimados os tamanhos médios dos cristalitos utilizando-se os picos relativos ao plano (111) destes eletrocatalisadores. (plano com maior proximidade do diâmetro de uma esfera).

onde *d* é o tamanho médio do cristalito em nm, k é um coeficiente igual a 0,9, assumindo-se que as partículas sejam de forma esférica [38], λ é o comprimento de onda K α_1 do cobre (0,15406 nm), *B* a largura do pico de difração à meia altura (em radianos) e θ o ângulo da posição de seu máximo.

Para a determinação da largura à meia altura dos picos 111 de cada difratograma, utilizou-se uma função do tipo *Pseudo-Voigt 2* ou *Gaussiana*. E para o cálculo do parâmetro de rede (a), utilizou-se o método dos mínimos quadrados [29]. Os valores estimados para os tamanhos médios dos cristalitos e para os parâmetros de rede dos materiais sintetizados por redução química se encontram na Tabela 2. Assim como observado nas micrografias mostradas acima, o eletrocatalisador de prata apresentou zonas com grandes aglomerações, já o eletrocatalisador de paládio apresentou partículas com tamanhos homogêneos e bem dispersas sobre o carbono, o que refletiu nos tamanhos de cristalitos estimados de 27,1 e 2,8 nm, respectivamente.

Eletrocatalisadores	<i>d /</i> (nm)	a / (nm)
Au/C	6,3	0,4077
Ag/C	27,1	0,4090
Pt/C	6,2	0,3913
Pd/C	2,8	0,3894

Tabela 2 – Características estruturais dos eletrocatalisadores, constituídos por metais puros, sintetizados por redução química.

4.1.2 Estudos de Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial on-line em Au/C, Ag/C, Pt/C e Pd/C

Utilizou-se a técnica de DEMS *on-line* em uma célula de fluxo para monitorar a formação de H₂ durante a reação de oxidação de borohidreto nos eletrocatalisadores puros sintetizados. Realizou-se a calibração do equipamento por meio da reação de evolução de hidrogênio (HER – *Hydrogen Evolution Reaction*), em eletrólito puro. Para isso, realizaram-se voltametrias cíclicas até potenciais de evolução de hidrogênio e detectaram-se as correntes de massa (m/z = 2). Por meio dos coeficientes angulares encontrados nos voltamogramas e nos sinais de H₂, obteve-se uma constante (K) que foi utilizada para converter a corrente de massa ($I_{m/z=2}$) em corrente Faradaica (corrente equivalente de H₂, aqui nomeada $I_{H2, eq}$), como

mostrado na Equação 20. A Figura 8 mostra as curvas obtidas para a calibração do equipamento utilizando-se Au/C como eletrocatalisador e exemplifica todas as calibrações feitas para prata, platina e paládio.

$$I_{\text{H2, eq}} = \text{K} \cdot I_{\text{m/z}=2}$$
 Equação 20

Figura 8 – Calibração feita no equipamento de DEMS *on-line* em Au/C, em célula de fluxo, em NaOH 1 mol L⁻¹ e velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. Onde, I_f = corrente Faradaica e $I_{H2, eq}$ = corrente equivalente à HER relativa à formação de H₂ durante a BOR. Fluxo: $\approx 8 \,\mu L \, s^{-1}$.



Nas Figuras 9, A e B, estão os resultados de DEMS *on-line*, em célula de fluxo, obtidos para as nanopartículas de ouro e prata, metais que apresentam adsorção molecular de borohidreto (Tabela 1 [8]). Em ambas figuras, nota-se que a corrente $I_{H2, eq}$ aumenta com o início da corrente Faradaica proveniente da BOR, isto é, com o início da reação de oxidação das espécies BH_4^- há detecção de H₂, possivelmente indicando a existência da competição entre a reação direta de oxidação de borohidreto e sua reação de hidrólise heterogênea. Notase que a evolução de H₂ aumenta entre os potenciais (- 0,7 < E < - 0,5 V *vs.* Hg/HgO/OH⁻) para o ouro e (- 0,1 < E < 0 V *vs.* Hg/HgO/OH⁻) para a prata, e acima destes potenciais a detecção de H₂ diminui significativamente. Em potenciais na região de formação de óxidos (E > 0,1 V *vs.* Hg/HgO/OH⁻), H₂ é novamente detectado em ouro, diferentemente da prata que acima deste potencial ainda é notado a diminuição de $I_{H2, eq}$. Portanto, Au e Ag não são eletrocatalisadores eficientes para a reação de oxidação de íons borohidreto, já que há também a reação de hidrólise, o que não está de acordo com o observado anteriormente na literatura [21,39,,40]

Figura 9 – Eletro-oxidação de íons borohidreto para nanopartículas de (A) Au/C – fluxo: $\approx 18 \ \mu L \ s^{-1} \ e$ (B) Ag/C – fluxo: $\approx 10 \ \mu L \ s^{-1}$ depositadas sobre um disco de carbono vítreo em célula de fluxo em NaOH 1 mol L⁻¹ e NaBH₄ 10⁻³ mol L⁻¹. Velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. Onde, $I_{\rm f}$ = corrente Faradaica e $I_{\rm H2, \ eq}$ = corrente equivalente à HER relativa à formação de H₂ durante a BOR.



As correntes Faradaicas (I_f) e iônicas ($I_{H2, eq}$) obtidas para as nanopartículas de platina e paládio, encontram-se nas Figuras 10, A e B, respectivamente. Pode-se observar que para os dois materiais H₂ é detectado em potenciais de circuito aberto (OCP) e uma vez aplicado potencial de polarização, esta detecção cessa quase completamente em \approx - 0,7 V *vs.* Hg/HgO/OH⁻. Para potenciais próximos à região de formação de óxidos superficiais (E > - 0,2 V *vs.* Hg/HgO/OH⁻) H₂ é novamente detectado. Nesta região, notam-se diferenças entre os eletrocatalisadores, para o paládio a magnitude de corrente iônica é praticamente a mesma que à OCP, já para a platina a magnitude desta corrente é muito inferior à corrente de OCP, de maneira que se torna praticamente imperceptível. Ainda em termos de diferenças entre estes eletrocatalisadores nota-se que a magnitude de corrente iônica da platina é da ordem de 10^{-3} A, já para o paládio é da ordem de 10^{-6} A, o que está de acordo com as observações experimentais, onde foi observado a formação de H₂ em maior quantidade e mais rapidamente sobre a superfície da platina. Os resultados obtidos condizem com as Equações 8 a 18, propostas.

Figura 10 – Eletro-oxidação de íons borohidreto para nanopartículas de (A) Pt/C – fluxo: $\approx 18 \ \mu L \ s^{-1} \ e$ (B) Pd/C – fluxo: $\approx 17 \ \mu L \ s^{-1}$ depositadas sobre um disco de carbono vítreo em célula de fluxo em NaOH 1 mol L⁻¹ e NaBH₄ 10⁻³ mol L⁻¹. Velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. Onde, $I_{\rm f}$ = corrente Faradaica e $I_{\rm H2, \ eq}$ = corrente equivalente à HER relativa à formação de H₂ durante a BOR.



4.1.3 Experimentos Eletroquímicos com Eletrocatalisadores Puros: Au/C, Ag/C, Pt/C e Pd/C

Os voltamogramas cíclicos obtidos para os materiais nanoestruturados de Au/C, Ag/C, Pt/C e Pd/C se encontram nas Figuras 11 A, B, C e D, respectivamente. São observados os perfis típicos dos voltamogramas em eletrólito alcalino, onde para Au/C e Ag/C, por serem relativamente inativos para a adsorção de hidrogênio, em seus voltamogramas, há somente a região de formação de espécies oxigenadas em potencial acima de 0,1 V *vs.* Hg/HgO/OH⁻ e seu respectivo pico de redução em potencial próximo à 0,2 mV *vs.* Hg/HgO/OH⁻. Já nos voltamogramas de Pd/C e Pt/C se nota uma região de adsorção/dessorção de hidrogênio, proveniente da quebra da água, embora para o paládio essa região não seja tão bem definida se comparado à platina (mais ativa para oxidar hidrogênio). Em potenciais mais altos, há a região de formação e redução de óxidos superficiais, proveniente das espécies OH⁻ do eletrólito alcalino.



Figura 11 – Voltamogramas cíclicos obtidos para as nanopartículas de (A) Au/C, (B) Ag/C, (C) Pt/C e (D) Pd/C, em eletrólito de NaOH 1,0 mol L^{-1} . Velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹.

A Figura 12 apresenta as curvas de polarização obtidas em eletrodo de disco rotatório, nas velocidades de rotação de 0 e 1600 rpm, para os materiais cujos voltamogramas foram mostrados acima. Observa-se que, apesar de no Au/C e na Ag/C ocorrer adsorção do tipo molecular (adsorção fraca), a reação de oxidação de borohidreto no ouro tem início em um potencial muito menor do que para a prata. Observa-se ainda. que esta reação apresenta cinética mais rápida utilizando-se o paládio como eletrocatalisador, pois, comparando-se as correntes Faradaicas dos quatro materiais, nota-se que estas tem seus *onsets* em menores sobrepotenciais para o paládio. Em Pd/C, na concentração de BH₄⁻ de 10⁻³ mol L⁻¹, com o eletrodo em 0 rpm (convecção natural), o início da reação se dá por volta de - 0,95 V *vs*. Hg/HgO/OH⁻, potencial ligeiramente menor do que para a platina. Porém, com o aumento da velocidade de rotação do eletrodo, o início da reação tende a potencial mais negativo, isto é, o *onset* de reação se dá em um potencial ainda menor \approx -1,05 V *vs*. Hg/HgO/OH⁻ (aproximadamente 0,1 V menor que Pt/C cujo início é \approx -0,95 V *vs*. Hg/HgO/OH⁻).



O paládio é ativo para oxidar o hidrogênio proveniente da hidrólise dos íons borohidreto, porém menos ativo do que a platina, então, possivelmente, quando o eletrodo está estagnante, parte do hidrogênio gerado na superfície do catalisador (evidenciado por DEMS *on-line*) acaba impedindo e/ou reduzindo a chegada e a consecutiva adsorção de BH_3OH^- e BH_4^- proveniente do *bulk* da solução, de maneira que é muito pequena a diferença de potencial observada entre a curva da BOR e a curva da HOR (HOR – *Hydrogen Oxidation Reaction*), Figura 13, A. Entretanto, quando o eletrodo está em rotação, por um lado pode permitir a chegada de mais íons borohidreto e, consequentemente, aumentar a taxa de hidrólise, mas por outro lado pode fazer com que as moléculas de H₂ geradas deixem a superfície do eletrodo mais rapidamente, permitindo a ocorrência da BOR e a oxidação de

seus intermediários, principalmente BH₃OH⁻, pois o hidrogênio gerado só será oxidado posteriormente, Figura 13, B.

De acordo com os resultados acima, Pd/C apresentou a maior atividade eletrocatalítica quando comparado com os outros metais puros, uma vez que o *onset* de reação se deu em potenciais mais baixos, portanto com o objetivo de se obter uma melhor compreensão dos fatores que governam a atividade da BOR neste material, realizou-se um estudo sistemático de sua atividade eletrocatalítica para diferentes cargas no eletrodo e concentrações de borohidreto e do intermediário hidroxiborano (BH₃OH⁻).

Figura 13 – Comparação das curvas de polarização de estado estacionário obtidas em eletrodo de disco rotatório de Pd/C para a oxidação de NaBH₄ 10⁻³ mol L⁻¹ e H₂, nas velocidades de rotação de (A) 0 e (B) 1600 rpm. Em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹. Velocidade de varredura 5 mV s⁻¹.



4.1.4 Estudo da Reação de Oxidação de Borohidreto em Paládio (Pd/C)

Investigou-se o efeito da variação da concentração de BH₄⁻ e de BH₃OH⁻ em solução e também da variação das cargas de Pd/C (*loading*) depositadas no eletrodo. As concentrações de BH₄⁻ e de BH₃OH⁻ utilizadas foram de 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} e 10^{-1} mol L⁻¹. Os volumes de paládio depositados no eletrodo variaram entre 5, 10, 20 e 40 µL, o que geraram cargas de 5,1 10^{-5} , 1,0 10^{-4} , 2,0 10^{-4} e 4,0 10^{-4} g cm⁻², respectivamente.

4.1.4.1 Efeito da carga de Pd/C

As Figuras 14, A, B, E e F, e 14, C, D, G e H, apresentam as curvas obtidas para dois valores de concentração de BH_4^- e BH_3OH^- (10^{-4} e 10^{-1} mol L^{-1}), utilizando-se duas cargas diferentes de Pd/C (4,0 10^{-4} e 1,0 10^{-4} g cm⁻²). Observa-se que não existem diferenças significativas em termos de mudanças de OCP (*Open Circuit Potential*) entre as curvas obtidas à mesma concentração e com a quantidade de paládio diferente. Nota-se somente diferenças na magnitude de corrente, o que pode estar relacionado a um efeito de área total do eletrodo. Nota-se, ainda, que o *onset* de reação das curvas para BH_3OH^- (Figuras 14 G e H) é menor do que para BH_4^- (Figuras 14 E e F), nas mesmas concentrações, o que indica que, possivelmente, nestas condições, a cinética de eletro-oxidação de BH_3OH^- é mais rápida do que para BH_4^- sobre o Pd/C [18,41, 42].

Figura 14 – Voltamogramas cíclicos obtidos à velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹, à velocidade de rotação de 0 e 1600 rpm, com as cargas de paládio depositado no eletrodo de 1,0 10^{-4} e 4,0 10^{-4} g cm⁻², em soluções de BH₄⁻ e BH₃OH⁻ nas concentrações de (A, B, C e D) 10^{-4} mol L⁻¹ e (E, F,G e H) 10^{-1} mol L⁻¹.



CONCENTRAÇÃO: 10⁻⁴ MOL L⁻¹

A mesma tendência mencionada acima é seguida para outra concentração de borohidreto, 10^{-3} mol L⁻¹, variando-se a carga de paládio depositado no eletrodo. Os resultados obtidos a 1600 rpm encontram-se na Figura 15 A (as Figuras 15, A1 e B são ampliações feitas nas regiões de baixos potenciais das voltametrias obtidas à 1600 e 0 rpm, respectivamente, para melhor visualização). Com exceção da condição à 0 rpm (sistema com difusão natural), o OCP e o início da reação tenderam à potenciais ligeiramente mais negativos com o aumento da quantidade de paládio, o que, possivelmente, indica um aumento da cinética de reação à baixos potenciais devido à um aumento da área total.

Figura 15 – (A) Voltamogramas cíclicos obtidos à velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹, à velocidade de rotação 1600 rpm, com as cargas de paládio de 5,1 10⁻⁵, 1,0 10⁻⁴, 2,0 10⁻⁴ e 4,0 10⁻⁴ g cm⁻², em solução de BH₄⁻¹ 10⁻³ mol L⁻¹, (A1) Ampliação a baixos potenciais das curvas mostradas em (A), para melhor visualização e (B) Ampliação a baixos potenciais das curvas condições experimentais.



4.1.4.2 Efeito da concentração de BH₄ e BH₃OH

As Figuras 16 e 17 apresentam os resultados para diferentes concentrações de BH₄⁻ e BH₃OH⁻ obtidos em eletrodos com cargas constantes de Pd/C de 4,0 10⁻⁴ e 1,0 10⁻⁴ g cm⁻², respectivamente. Nota-se que todas as curvas obtidas seguem a mesma tendência em termos de *onset* de reação, isto é, com o aumento da concentração de BH₄⁻ ou BH₃OH⁻ o início da reação tende a potenciais mais baixos. Em baixos sobrepotenciais, tem-se a hidrólise das espécies BH₄⁻ e produção de BH₃OH⁻ (Equação 8), que pode ser eletro-oxidado seguindo as Equações 14 e 16, aqui representadas novamente para facilitar a visualização. Neste caso, para confirmar se de fato há a oxidação de hidroxiborano à BO₂⁻, pode-se utilizar a técnica de infravermelho com transformada de Fourrier *in situ* (FTIR – *Fourier Transform Infra-red Spectroscopy*) para monitorar a presença ou não de espécies com ligações do tipo B-O à baixos sobrepotenciais (estudo não realizado neste trabalho).

$BH_4^- + H_2O \rightarrow BH_3OH_{ads}^- + H_2$	Equação 8
$BH_3OH^- + OH^- \rightarrow BH_2OH_{ads} + H_2O + 2 e^-$	Equação 14
$BH_3OH^- + 6OH^- \rightarrow BO_2^- + 6 e^- + 5H_2O$	Equação 16

Para baixas concentrações de BH_4^- , as correntes de eletro-oxidação são baixas e há a predominância da reação catódica de desprendimento de hidrogênio, que é formado pela adsorção dissociativa de BH_4^- em baixos potenciais e pela quebra da ligação de moléculas de água presentes na solução (rota majoritária). Neste caso, tem-se uma corrente resultante catódica. Com o aumento da concentração de borohidreto, tem-se um consequente aumento da concentração de hidroxiborano (devido à ocorrência de hidrólise – Equação 8). Isso resulta em maior corrente de eletro-oxidação de hidroxiborano quando comparado com a corrente de desprendimento de H₂, resultando em correntes anódicas em baixos sobrepotenciais. Portanto, para a obtenção de correntes anódicas em baixos sobrepotenciais é importante salientar a existência de um compromisso entre a concentração de reagente e a carga de paládio depositado no eletrodo.

Figura 16 – Voltamogramas cíclicos obtidos à velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹, à velocidade de rotação de 0 e 1600 rpm, com volume de paládio depositado no eletrodo de 4,0 10^{-4} g cm⁻², em soluções de (A e B) BH₄⁻ e (C e D) BH₃OH⁻, nas concentrações de 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} e 10^{-1} mol L⁻¹.



Figura 17 – Voltamogramas cíclicos obtidos à velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹, à velocidade de rotação de 0 e 1600 rpm, com volume de paládio depositado no eletrodo de 1,0 10^{-4} g cm⁻², em soluções de (A e B) BH₄⁻ e (C e D) BH₃OH⁻, nas concentrações de 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} e 10^{-1} mol L⁻¹.



Com o objetivo de se determinar a dependência da formação do intermediário BH₃OH⁻, formado a partir da hidrólise de BH₄⁻, em função do potencial do eletrodo, realizaram-se experimentos em eletrodo de disco-anel rotatório. Utilizou-se um anel de ouro, polarizado à - 0,73 V *vs.* Hg/HgO/OH⁻, com o intuito de detectar esta espécie (oxidação no anel), em função do potencial. A Figura 18 A apresenta a curva obtida à 1600 rpm, para uma carga de Pd/C de 1,0 10^{-4} g cm⁻² depositado no disco. Em baixos potenciais, nota-se que a corrente do anel é maior que zero e que, em todos os casos, este sinal diminui com o aumento da corrente Faradaica do disco. Isto pode indicar o consumo de espécies BH₃OH⁻. Como forma de comparação, os resultados obtidos pela técnica de DEMS *on-line* para Pd/C, Figura 18 B, são apresentados novamente.

Notam-se diferenças de magnitude de corrente, perfil do voltamograma, *onset* da reação e OCP do sistema entre a curva proveniente do disco (do eletrodo de disco-anel) e da curva proveniente do eletrodo da célula de fluxo. As diferenças no perfil de corrente Faradaica nos dois experimentos são atribuídas às diferentes taxas de transporte de massa utilizados. Já as curvas de detecção das espécies de BH₃OH⁻ e H₂ apresentam o mesmo perfil. Em baixos potenciais (\approx - 0,7 V *vs*. Hg/HgO/OH⁻) a detecção de hidrogênio cessa completamente enquanto que a detecção de hidroxiborano ainda continua a diminuir até potenciais próximos à - 0,4 V *vs*. Hg/HgO/OH⁻. Em - 0,2 V há a diminuição da corrente proveniente da BOR, justamente por que nesta região há a presença de óxidos superficiais, fazendo com que haja uma competição entre as espécies BH₄⁻ e OH⁻ para adsorção. Nota-se, neste intervalo de potencial, que tanto o sinal de BH₃OH⁻ quanto o de H₂ começa a aumentar, o que indica a ocorrência de hidrólise, porém a reação de oxidação de hidrogênio não é favorecida devido à presença de óxidos de paládio.

Figura 18 – (A) Sinal do anel polarizado à - 0,73 V *vs.* Hg/HgO/OH⁻, para detecção de BH₃OH⁻, com seu respectivo voltamograma cíclico obtido à 20 mV s⁻¹ e à velocidade de rotação de 1600 rpm, em solução de BH₄⁻¹ 10⁻³ mol L⁻¹ com a carga de Pd/C de 1,0 10⁻⁴ g cm⁻². (B) Eletro-oxidação de íons borohidreto para nanopartículas Pd/C depositadas sobre um disco de carbono vítreo em célula de fluxo em NaOH 1 mol L⁻¹ e velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. Onde, I_f = corrente Faradaica e $I_{H2, eq}$ = corrente equivalente à HER relativa à formação de H₂ durante a BOR.



4.2 Eletrocatalisadores Bimetálicos

4.2.1 Caracterização dos Eletrocatalisadores Bimetálicos Sintetizados pelo Método de Redução Química: Ag₂Pd/C, Au₂Ag/C, Au₂Pt/C e Pt₂Pd/C

4.2.1.1 Difratometria de Raios X

A Figura 19 mostra os resultados de XRD obtidos para as nanopartículas bimetálicas. Observa-se na Figura 19 A1 (ampliação dos picos 220 dos difratogramas), que a posição do pico de difração de Ag₂Pd/C está deslocada em relação às posições dos picos de difração de Ag/C e Pd/C, o que indica, como previsto pelo diagrama de fase, que há a formação de solução sólida entre estes dois metais. Analisando-se o pico do difratograma do eletrocatalisador composto por Au₂Pt/C (Figura 19 C1), nota-se que houve a segregação de fases (previsto pelo respectivo diagrama de fase). Já para os materiais Au₂Ag/C, Pt₂Pd/C, Figuras 19 B1 e D1 respectivamente, não é possível inferir sobre formação de solução sólida, pois os parâmetros de rede de seus metais constituintes são muito próximos ($a_{Au} = 0,4080, a_{Ag} = 0,4090, a_{Pt} = 0,3920$ e $a_{Pd} = 0,3890$ nm), embora a formação de solução sólida seja prevista pelos respectivos diagramas de fases, na composição atômica utilizada.

Figura 19 – Difratogramas de Raios X obtidos para os eletrocatalisadores formados por (A) Ag/C, Ag₂Pd/C e Pd/C; (B) Au/C, Au₂Pt/C e Pt/C; (C) Au/C, Au₂Ag/C e Ag/C; (D) Pt/C, Pt₂Pd/C e Pd/C. Onde (A1), (B1), (C1) e (D1) são ampliações dos respectivos picos, para melhor visualização.





Novamente, por meio da equação de Scherrer (Equação 19), foram estimados os tamanhos médios de cristalitos utilizando-se os picos relativos ao plano (111) dos materiais e os parâmetros de rede (a), utilizando-se o método dos mínimos quadrados [29]. Os valores estimados para os tamanhos médios de cristalitos e para os parâmetros de rede dos materiais sintetizados por redução química encontram-se na Tabela 3. Nota-se que os cristalitos apresentaram tamanhos médios abaixo de 6,0 nm e que os maiores valores foram obtidos para os materiais contendo prata ou paládio. Isso parece estar relacionado com o crescimento induzido por estes dois metais, conforme observado em trabalhos prévios.

ELETROCATALISADORES	<i>d /</i> (nm)	a / (nm)
Ag ₂ Pd/C	3,433	0,4041
Au ₂ Pt/C	2,629	0,4049
Au ₂ Ag/C	4,474	0,4079
Pt ₂ Pd/C	5,918	0,3912

Tabela 3 - Características estruturais dos eletrocatalisadores bimetálicos, sintetizados por redução química.

4.2.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

Uma vez que os resultados teóricos apontaram maiores atividades eletrocatalíticas para o material constituído por Pd e Ag, foram conduzidos experimentos de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para as nanopartículas de AgPd/C. A Figura 20 apresenta imagens TEM obtidas para o eletrocatalisador bimetálico de Ag₂Pd/C. Embora existam zonas com partículas heterogeneamente distribuídas sobre o carbono (Figura 20 D), observa-se que praticamente todo o material (Figura 20 A, B e C) é constituído de aglomerações, o que impossibilitou a contabilização das partículas para a confecção de um histograma.

Figura 20 – (A, B, C e D) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para Ag₂Pd/C.



4.2.1.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

Pelos valores inseridos na Tabela 4 observa-se que, para os materiais sintetizados pelo método coloidal, a prata está em maior quantidade nas diferentes regiões analisadas (global,

grãos grandes e grãos pequenos) o que está de acordo com seu difratograma (Figura 19 A e A1), pois neste difratograma embora se perceba que as posições dos picos de difração de Ag2Pd/C estejam deslocadas em relação às posições dos picos de difração de Ag/C e Pd/C, e isso indique a ocorrência de formação de liga entre estes dois metais, seus picos estão mais próximos ao pico da prata justamente devido a maior quantidade deste metal nas regiões analisadas.

Eletrocatalisador	Elementos	% ATÔMICA			
		GLOBAL	GRÃOS GRANDES	GRÃOS PEQUENOS	
Ag ₂ Pd/C	Pd	1,21	7,44	0,38	
	Ag	2,55	17,37	0,76	

Tabela 4 – Valores de distribuição de composição atômica para Ag₂Pd/C. Valores obtidos por média aritmética.

4.2.2 Experimentos Eletroquímicos com os Eletrocatalisadores Bimetálicos Sintetizados pelo Método de Redução Química: Ag₂Pd/C, Au₂Ag/C, Au₂Pt/C e Pt₂Pd/C

As Figuras 21 A, B, C e D apresentam os voltamogramas cíclicos obtidos para os materiais nanoestruturados bimetálicos. Observa-se que, para o voltamograma de Ag₂Pd/C (Figura 21 A), a região de adsorção/dessorção de hidrogênio na superfície do Pd encontra-se completamente suprimida. As correntes relacionadas com a formação de óxidos de Pd não é evidente. Por outro lado, os picos relacionados com a formação e redução de óxidos superficiais ocorrem em potenciais próximos aos observados para paládio e prata puros. Para as outras três combinações, nota-se que os picos na voltametria cíclica também encontram-se alterados devido à influência do segundo metal (mesmo sem a ocorrência da formação de solução sólida, como no caso de Au₂Pt/C). Assim, os resultados mostram certo contato próximo entre os metais e, possivelmente, uma ligeira modificação eletrônica dos átomos que constituem todos os materiais, o que pode ser indiretamente investigado por XAS *in situ* (XAS – *X-ray Absorption Spectroscopy*) – não realizado neste trabalho.



Figura 21 – Voltamogramas cíclicos obtidos para as nanopartículas de (A) Ag_2Pd/C , (B) Au_2Ag/C , (C) Au_2Pt/C , (D) Pt_2Pd/C , em eletrólito de NaOH 1,0 mol L⁻¹. Velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹.

Curvas de polarização para a BOR em diferentes velocidades de rotação do eletrodo para os eletrocatalisadores bimetálicos (não mostradas aqui) mostraram que a corrente aumenta com o aumento da velocidade de rotação do eletrodo, o que indica que, nestas condições, a reação é limitada principalmente por difusão das espécies BH₄⁻. Para todos os materiais, as medidas foram feitas até potenciais baixos, ou seja, até potenciais que não se tem a formação de óxidos superficiais, para que fosse evitado qualquer tipo de segregação ou modificação do material presente na camada do eletrodo.

As Figuras 22 e 23 mostram as comparações entre as curvas de polarização para a BOR e as curvas obtidas para seus metais constituintes, na velocidade de rotação do eletrodo de 0 e 1600 rpm. Nota-se nas Figuras 22 A e B que Ag/C tem baixa atividade eletrocatalítica frente à reação de oxidação de borohidreto, já que seu *onset* se dá em alto potencial, próximo de - 0,3 V *vs.* Hg/HgO/OH⁻. Percebe-se que para Ag₂Pd/C, a 0 rpm, o material bimetálico apresenta menor *onset* para a BOR quando comparado ao Pd/C. Em 1600 rpm é notória a maior atividade do Pd/C para a reação, visto que esta começa em menor potencial [24]. Nas

Figuras 22 C e D é mostrado as curvas obtidas para Pt₂Pd/C, onde se observa atividades inferiores em termos de início de reação se comparado ao Pd/C puro, principalmente com o eletrodo a 1600 rpm. Porém, em maiores potenciais, observa-se que a platina é melhor que o paládio em termos de corrente Faradaica. Para o material formado por Au₂Ag/C, as curvas apresentadas nas Figuras 23 A e B mostram-se localizadas entre às de Au/C e Ag/C puros [43]. As Figuras 23 C e D mostram as curvas obtidas para Au₂Pt/C, onde é possível observar que o potencial de início da reação neste material se aproximou ao potencial de início da BOR para Pt/C, pois, como visto nos resultados de difratometria de Raios X (Figura 19 C e C1) para este material bimetálico, houve segregação de fases. Então, possivelmente, o menor potencial de *onset* de reação se deve à presença da platina na superfície do eletrocatalisador.

Figura 22 – Comparação das curvas de polarização de estado estacionário obtidas em eletrodos de disco rotatório de Ag_2Pd/C e Pt_2Pd/C (A e C) sem velocidade de rotação – 0 rpm, (B e D) 1600 rpm. Em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ e NaBH₄ 10⁻³ mol L⁻¹. Velocidade de varredura 5 mV s⁻¹.



Figura 23 – Comparação das curvas de polarização de estado estado estacionário obtidas em eletrodos de disco rotatório de Au₂Ag/C e Au₂Pt/C (A e C) sem velocidade de rotação – 0 rpm, (B e D) 1600 rpm. Em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ e NaBH₄ 10⁻³ mol L⁻¹. Velocidade de varredura 5 mV s⁻¹.



As Figuras 24 A e B apresentam comparações entre as curvas dos materiais bimetálicos mostrados acima. Observa-se que as magnitudes de corrente dos materiais Au₂Pt/C e Pt₂Pd/C são maiores, o que é explicado pela presença de platina (mais ativa para oxidar hidrogênio). Observa-se, ainda, que Ag₂Pd/C apresentou o menor potencial de *onset* da reação. O paládio, assim como a platina (Tabela 1 [8]), proporciona adsorção forte de borohidreto (adsorção dissociativa). Por outro lado, prata, assim como o ouro, proporciona adsorção fraca de borohidreto (adsorção molecular) e ainda possui baixa atividade para oxidar hidrogênio. Com base no exposto acima, julgou-se necessário investigar a combinação entre paládio e prata em diferentes proporções atômicas, na tentativa de conduzir a uma adsorção de BH₄⁻ na superfície bimetálica que levasse a um balanço ótimo para as tendências opostas de quebra da ligação B–H e adição de oxigênio. Portanto, as discussões que se seguem estão focadas na utilização dos materiais compostos pela combinação entre paládio e prata endercias opostas compostos pela combinação entre paládio e prata formativa de seguem estão focadas na utilização dos materiais compostos pela combinação entre paládio e prata entre paládio de impregnação) como eletrocatalisadores para a BOR.

Figura 24 – Comparação das curvas de polarização de estado estado estacionário obtidas em eletrodos de disco rotatório de Au₂Ag/C, Au₂Pt/C, Ag₂Pd/C e Pt₂Pd/C (A) sem velocidade de rotação – 0 rpm, (B) 1600 rpm. Em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ e NaBH₄ 10⁻³ mol L⁻¹. Velocidade de varredura 5 mV s⁻¹.



4.2.3 Caracterização dos Eletrocatalisadores Bimetálicos de AgPd/C em Diferentes Razões Atômicas

4.2.3.1 Difratometria de Raios X

Abaixo, encontram-se os difratogramas obtidos para os três materiais bimetálicos sintetizados pelo método de impregnação – Ag₂Pd/C (aqui nomeado como PdAg₂/C, para diferenciação entre o mesmo material sintetizado por redução química), AgPd/C e Pd₂Ag/C – em comparação aos difratogramas obtidos para seus metais constituintes, Figura 25. Com este método de síntese, o objetivo foi a formação de soluções sólidas/ligas entre os metais. No

entanto, diferentemente do esperado, obteve-se segregação de fases, como pode ser visto nos difratogramas abaixo.





4.2.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

A Figura 26 apresenta imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e seus respectivos histogramas com a distribuição de tamanho de partícula, obtidos para os três diferentes eletrocatalisadores bimetálicos. Na Tabela 5 encontram-se os valores médios obtidos para estes materiais. Nota-se que estas imagens diferem das imagens das Figuras 20 A, B, C e D, justamente por que agora se empregou hidrogênio como agente redutor na síntese destes eletrocatalisadores bimetálicos. Observa-se na Tabela 5 que para estes três materiais, não houve grandes variações de tamanho de partícula (2,5 - 2,8 nm) e, embora estes valores sejam relativamente pequenos, em todos os casos, observou-se aglomerações, grandes tamanhos de partícula, heterogeneamente distribuídas, que em alguns materiais, visualmente, eram maiores que 100 nm.

Figura 26 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para (A e A1) Pd₂Ag/C; (B e B1) AgPd/C; (C e C1) Pd₂Ag/C; (A2, B2 e C2) Respectivos histogramas da distribuição numérica relativa de tamanho de partícula.



Tabela 5 – Valores de tamanho de partícula obtidos por meio dos histogramas confeccionados para os diferentes materiais bimetálicos, sintetizados pelo método de impregnação.

ELETROCATALISADORES	TAMANHO DE PARTÍCULA (nm)		
PdAg ₂ /C	$2,51 \pm 0,07$		
AgPd/C	$2,85\pm0,10$		
Pd ₂ Ag/C	$2{,}52\pm0{,}05$		

4.2.3.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

Os valores de distribuição de composição atômica para os materiais bimetálicos, encontram-se na Tabela 6. De maneira geral, a porcentagem atômica de prata em relação ao paládio foi maior nos grãos grandes e em uma região global do material. Já nos grãos pequenos, paládio se mostrou em maior quantidade, o que pode estar relacionado à segregação de fases observado nos difratogramas mostrados na Figura 25.

Tabela 6 – Valores de distribuição de composição atômica para $PdAg_2/C$, AgPd/C e Pd_2Ag/C . Valores obtidos por média aritmética.

ELETROCATALISADORES	Elementos	% ATÔMICA			
		GLOBAL	GRÃOS GRANDES	GRÃOS Pequenos	
PdAg ₂ /C	Pd	0,91	2,08	1,69	
	Ag	2,03	18,75	0,46	
AgPd/C	Pd	2,38	17,20	0,82	
	Ag	1,90	24,33	0,26	
Pd ₂ Ag/C	Pd	2,48	18,09	1,02	
	Ag	3,33	27,00	0,37	

4.2.4 Experimentos Eletroquímicos com os Eletrocatalisadores Bimetálicos Sintetizados pelo Método de Impregnação: PdAg₂/C, AgPd/C e Pd₂Ag/C

A Figura 27, mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para PdAg₂/C, AgPd/C, Pd₂Ag/C. O resultado para Pd/C foi incluído para comparação. Como também observado para o material sintetizado por redução química, aqui, nota-se que as correntes associadas com a adsorção/dessorção de hidrogênio foram, aparentemente, suprimidas. Também, que as correntes de formação de óxidos de Pd não são evidentes (ou suprimidas), mas o pico de redução se apresenta no mesmo potencial para Pd/C puro. Além disso, a formação de óxidos superficiais na prata foi semelhante para os três eletrocatalisadores bimetálicos, não sendo aparente seus picos de redução.

Figura 27 – Comparação dos voltamogramas cíclicos obtidos para as nanopartículas de PdAg₂/C, AgPd/C, Pd₂Ag/C e Pd/C em eletrólito de NaOH 1,0 mol L⁻¹. Velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹.



As Figuras 28 A e B mostram as comparações entre as curvas de polarização para a BOR obtidas para os três diferentes eletrocatalisadores a 0 e 1600 rpm, respectivamente. Com o eletrodo a 0 rpm, observa-se que os três materiais têm inícios em potenciais iguais. A 1600 rpm, Pd/C mostra-se o melhor catalisador em termos de início de reação e em magnitude de corrente, e as curvas para os materiais bimetálicos mostram um aumento da atividade conforme o aumento da quantidade de Pd na nanopartícula.

Comparando-se as curvas de Ag₂Pd/C (síntese pelo método coloidal) e de PdAg₂/C (síntese pelo método de impregnação), Figuras 29 A e B, não são observadas diferenças significativas de atividade eletrocatalítica. Isso mostra que a formação ou não formação de solução sólida, ao menos para esta composição, não resulta em um eletrocatalisador com um efeito sinérgico entre Ag e Pd.

Figura 28 – Comparação das curvas de polarização de estado estacionário obtidas em eletrodos de disco rotatório de $PdAg_2/C$, AgPd/C e Pd_2Ag/C a (A) 0 rpm e (B) 1600 rpm. Em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ e NaBH₄ 10⁻³ mol L⁻¹. Velocidade de varredura 5 mV s⁻¹.



Figura 29 – Comparação das curvas de polarização de estado estacionário obtidas em eletrodos de disco rotatório de $PdAg_2/C$, Ag_2Pd/C , Pd/C e Ag/C a (A) 0 rpm e (B) 1600 rpm. Em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ e NaBH₄ 10⁻³ mol L⁻¹. Velocidade de varredura 5 mV s⁻¹.



4.2.5 Estudos de Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial on-line em PdAg₂/C

Na Figura 30 encontram-se os sinais de detecção de H₂ obtidos para PdAg₂/C. Os resultados para Pd/C e Ag/C foram incluídos para comparação. Nota-se que para E < -0,4 V vs. Hg/HgO/OH⁻ maiores valores de corrente são registradas para a Pd/C. Para E > -0,2 V, maiores correntes são observadas para Ag/C. Para o material bimetálico de PdAg₂/C, o comportamento das correntes de detecção de H₂ mostra-se como sendo a soma dos comportamentos individuais dos metais constituintes. Este resultado também evidencia que este material não apresenta um efeito combinado ou sinérgico, ao menos para as composições atômicas investigadas neste trabalho. Futuras investigações serão conduzidas no laboratório com baixas quantidades de átomos de prata modificando a estrutura do Pd/C.

Figura 30 – Eletro-oxidação de íons borohidreto para nanopartículas de Pd/C, Ag/C e PdAg₂/C depositadas sobre um disco de carbono vítreo em célula de fluxo em NaOH 1 mol L⁻¹ e NaBH₄ 10⁻³ mol L⁻¹, velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. Foram suprimidos os valores da escala $I_{m/z=2}$ / A para melhor comparação entre as curvas com diferentes magnitudes de corrente.



5. CONCLUSÕES

- Os experimentos eletroquímicos, para eletrocatalisadores de metais puros, mostraram maior atividade para Pd/C, o que foi atribuído a sua alta atividade para a eletro-oxidação do intermediário BH₃OH⁻;

- O estudo do efeito da concentração de BH_4^- , de BH_3OH^- mostrou que os potenciais de *onset* tenderam a menores valores com o aumento da concentração, indicando que as correntes Faradaicas de eletro-oxidação direta do borohidreto e de hidroxiborano foram muito maiores que as correntes de oxidação e de desprendimento de H_2 . O aumento da carga de Pd/C no eletrodo levou a um aumento da cinética de reação em baixos potenciais, o que se traduz em um efeito do aumento de área total;

- Dentre os materiais bimetálicos investigados, a combinação entre Pt₂Pd/C apresentou a maior corrente Faradaica. O material de AgPd/C apresentou o menor potencial de *onset* de reação;

- Apesar dos resultados teóricos indicarem o aumento da atividade do Pd/C com a inserção de Ag, os resultados eletroquímicos e de espectrometria de massas indicaram maior atividade para o Pd/C puro e baixo efeito sinérgico entre os átomos de Ag e Pd. Isso foi associado ao baixo grau de interação entre os átomos de Ag e Pd nas composições atômicas investigadas.

REFERÊNCIAS

[1] ZHU, M.; PARK, J.; SASTRY, A. M. Particle interaction and aggregation in cathode material of Li-ion batteries: a numerical study. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 158, n. 10, p. A1155-A1159, 2011.

[2] LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel cell systems explained**. 2.ed. New York: John Wiley, 2003. 406 p.

[3] LINDEN, D. B.; REDDY, T. B. Handbook of batteries. 3.ed. New York: McGraw-Hill, 2002. p. 1-35.

[4] POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. 2.ed. Houston: National Association of Corrosion Engineers. 1974. 644 p.

[5] KORDESCH, K.; SIMADER, G. Fuel cells and their applications. New York: Willey-VCH, 1996. 375 p.

[6] CONCHA, M. B.; CHATENET, M.; MAILLARD, F.; TICIANELLI, E. A.; LIMA, F. H. B.; DE LIMA, R. B. In situ infrared (FTIR) study of the mechanism of the borohydride oxidation reaction. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, p. 11507-11516, 2010.

[7] ADZIC, R. R.; LIMA, F. H. B. In platinum monolayer oxygen reduction eletrocatalysts. In: VIELSTICH, W.; HUKOKAWA, H.; GASTEIGER, H.A. (Ed.). **Handbook of fuel cells**. New York: John Wiley, 2009. v. 5. p. 5-17.

[8] ROSTAMIKIA, G.; JANIK, M. J. Direct borohydride oxidation: mechanism determination and design of dlloy catalysts guided by density functional theory. **Energy & Environmental Science**, v. 3, p. 1262-1274, 2010.

[9] ELDER, J. P. Hydrogen ionization in the anodic oxidation of the borohydride ion. **Electrochimica Acta**, v. 7, p. 417- 426, 1962.

[10] INDIG, M. E.; SNYDER, R. N. The lithium hydride electrode. Journal of The Electrochemical Society, v. 109, p. 757-759, 1962.

[11] 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, p. 130-133, 1999.

[12] 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.

[13] FAKIOGLU, E.; YURUM, Y.; VEZIROGLU, TN. A Review of hydrogen storage systems based on boron and its compounds. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 29, p. 1371-1376, 2004.

[14] GARDINER, J. A.; COLLAT, J. W. Kinetics of stepwise hydrolysis of tetrahydroborate ion. Journal of the American Chemical Society, v. 87, p. 1692, 1965.

[15] MORRIS, J. H.; GYSLING, H. J.; REED, D. Electrochemistry of boron-compounds. **Chemical Reviews**, v. 85, p. 51-76, 1985.

[16] CHATENET, M.; CONCHA, M. B.; DIARD, J. P. First insights into the borohydride oxidation reaction mechanism on gold by electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 1687-1693, 2009.

[17] CONCHA, B. M.; CHATENET, M.; TICIANELLI, E.; and LIMA, F. H. B. In situ infrared (FTIR) study of the mechanism of the borohydride oxidation reaction on smooth Pt electrode. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 12439-12447, 2011.

[18] CHATENET, M.; LIMA, F.H.B.; TICIANELLI, E. A. Study of the borohydride oxidation reaction on gold in alkaline medium using on-line mass spectrometry. **ECS Transactions**, v. 25, n. 13, p. 39-48, 2010.

[19] LIMA, F.H.B.; TICIANELLI, E.A. Oxygen electrocatalysis on ultra-thin porous coating rotating ring/disk platinum and platinum–cobalt electrodes in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 4091-4099, 2004.

[20] ATWAN, M. H.; MACDONALD, C. L. B.; NORTHWOOD, D. O.; GYENGE, E. Colloidal Au and Au-alloy Catalysts for Direct Borohydride Fuel Cells: Electrocatalysis and Fuel Cell Performance. **Journal of Power Sources**, v. 158, p. 36-44, 2006.

[21] CONCHA, B. M.; CHATENET, M. Direct oxidation of sodium sorohydride on Pt, Ag and alloyed Pt-Ag electrodes in basic media. Part I: bulk electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 6119-6129, 2009.

[22] CONCHA, B. M.; CHATENET, M. Direct oxidation of sodium borohydride on Pt, Ag and alloyed Pt-Ag electrodes in basic media. Part II: carbon-supported nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 6130-6139, 2009.

[23] KITCHIN J. R.; NØRSKOV J. K., BARTEAU M. A., CHEN G. Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt(111) by subsurface 3d transition metals. **Journal of Chemical Physics**, v. 120, p. 10240-10246, 2004.

[24] SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Electrooxidation of sodium borohydride at Pd, Au, and PdxAu1-x carbon-supported nanocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 13369-13376, 2009.

[25] ATWAN, M. H.; GYENGE, E. L.; NORTHWOOD, D. O. Evaluation of colloidal Pd and Pd-alloys as anode electrocatalysts for direct borohydride fuel cells applications. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 13, p. 21-27, 2010.

[26] ATEYA, B. G.; GEH, A. H.; CARIM; PICKERING, H. W. Selective dissolution below the critical potential and back alloying in copper-gold alloy. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 149, p. B27–B33, 2002.

[27] DUFFO, G. S.; FARINA, S. B.; GALVELE, J. R. Stress corrosion cracking of 18 carat gold. **Corrosion Science**, v. 46, p.1-4, 2004.

[28] LIMA, F. H. B.; PROFETI, D.; LIZCANO-VALBUENA, W.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Carbon-dispersed Pt-Rh nanoparticles for ethanol electro-oxidation. effect of the crystallite size and of temperature. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 617, p. 121-129, 2008.

[29] MASCARENHAS Y. P.; PINHEIRO J. M. V. Programa para cálculo de parâmetro de rede pelo método de mínimos quadrados. São Carlos: SBPC, 1985. 1CD-ROM.

[30] WEST A. R. Solid state chemistry and its applications. New York: John Wiley, 1984. 742 p.

[31] NAGLE, L. C.; ROHAN, J. F. Ammonia borane oxidation at gold microelectrodes in alkaline solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 153, p. C773-C776, 2006.

[32] GLOAGUEN F.; ANDOLFATTO F.; DURAND R.; OZIL P. Kinetic study of electrochemical reactions at catalyst-recast ionomer interfaces from thin active layer modeling. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 24, p. 863-869, 1994.

[33] SCHMIDT T. J.; GASTEIGER H. A.; STAB G. D.; URBAN P. M.; KOLB D. M.; BEHM R. J. Characterization of high-surface area electrocatalysts using a rotating disk electrode configuration. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, p. 2354 - 2358, 1998.

[34] DE SOUZA, J. P. I.; QUEIROZ, S. L.; NART, F. C. The use of mass spectrometry in electrochemical measurements - The DEMS technique. **Química Nova**, v. 23, n. 3, p. 384-391, 2000.

[35] LIMA, F. H. B.; PROFETI, D.; CHATENET, M.; RIELLO, D.; TICIANELLI E. A.; GONZALEZ E. R. Electro-oxidation of ethanol on Rh/Pt and Ru/Rh/Pt sub-monolayers deposited on Au/C nanoparticles. **Electrocatalysis**, v. 1, n. 1, p. 72-82, 2010.

[36] BALTRUSCHAT, H. Differential electrochemical mass spectrometry. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, v. 15, p. 1693-1706, 2004.

[37] HAMANN, C. H.; HAMNETT, A.; VIELSTICH, W. **Electrochemistry**. New York: Wiley-VCH, 2007. 531 p.

[38] WEST A. R. Solid state chemistry and its applications. New York: Wiley, 1984. 734 p.

[39] GYENGE, E. Corrigendum to "Electrooxidation of borohydride on platinum and gold electrodes: implications for direct borohydride fuel cells". **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 965-978, 2004.

[40] MIRKIN, M. V.; YANG, H.; BARD A. J. Borohydride oxidation at a gold electrode. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 139, n. 8, p. 2212-2217, 1992.

[41] CHATENET, M.; MICOUD, F.; ROCHE, I.; CHAINET, E. Kinetics of sodium borohydride direct oxidation and oxygen reduction in sodium hydroxide electrolyte: Part I. BH₄⁻ electro-oxidation on Au and Ag catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 5459-5467, 2006.

[42] COOWAR, F. A.; VITINS, G.; MEPSTED, G. O.; WARING, S. C.; HORSFALL, J. A. Electrochemical oxidation of borohydride at nano-gold-based electrodes: application in direct borohydride fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.175, p. 317-324, 2008.

[43] LIMA, F. H. B.; PASQUALETI, A. M.; CONCHA, M. B.; CHATENET, M.; TICIANELLI, E. A. Borohydride electrooxidation on Au and Pt electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 84, p. 202-212, 2012.