Departamento de Físico-Química

Grupo de Eletroquímica

**Eletrocatalise das Reações de Oxidação de Hidrogênio e
Boroidreto de Sódio em Catalisadores Dispersos Formados com
Ligas de Hidreto Metálico.**

Waldemir José Paschoalino Junior

Tese apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos da Universidade
de São Paulo para a para a obtenção do
título de Doutor em Ciências (Físico-
química).

Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli

São Carlos

2016

Exemplar revisado

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

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a minha família, em especial aos meus pais, Waldemir e Aparecida pela dedicação que me criaram e me guiaram até a obtenção deste título, a minha irmã e a sua família pelo apoio e amizade e a Anielli pela paciência e cumplicidade.

Gostaria de agradecer também o professor doutor Edson A. Ticianelli, pela orientação e paciência durante esses 5 anos, além de agradecer a professora doutora Andrea E. Russell, da Universidade de Southampton – UK, pela possibilidade da realização do estágio de pesquisa no exterior.

Agradeço a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro nos processos 2012/09109-2 (Bolsa no país) e 2012/21835-0 (BEPE).

Por fim, agradeço também a todos os amigos e técnicos de laboratório do Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo que auxiliaram de alguma maneira no desenvolvimento deste projeto.

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo a pesquisa e o desenvolvimento de catalisadores formados por ligas formadoras de hidreto metálico ($\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$, $\text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22}$, $\text{LaNi}_{4,78}\text{Mn}_{0,22}$ e $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Co}_{0,1}$), com e sem depósitos de metais nobres (Pt, Au, Pd), para uso no ânodo de células a combustível alcalinas. Buscou-se o entendimento do mecanismo da reação de oxidação de boroidreto de sódio em meio alcalino nestes diferentes materiais em diferentes configurações de eletrodos e em diversas concentrações de boroidreto. As ligas foram preparadas pelo método de fusão em forno a arco e os metais nobres foram depositados por troca galvânica. A caracterização físico-composicional foi feita por energia dispersiva de raios X (EDS), análise elementar, difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Já a caracterização eletroquímica foi feita por voltametria cíclica, curvas de capacidade de descarga, curvas de polarização e espectrometria de massas eletroquímica *online* (OLEMS). Os resultados mostraram que a quantidade de material nobre presente nas ligas foi da ordem de 0,1 a 0,3 % e suas composições e organizações estruturais foram investigadas por EDS, DRX e MET. Os resultados eletroquímicos mostraram que o estado de hidretação da liga base é um fator importante na definição da cinética da reação de oxidação de boroidreto e que a extensão da formação de hidreto é dependente da velocidade do processo de hidrólise dos íons boroidreto, da capacidade da liga em estocar hidrogênio e da cinética de difusão dos átomos de hidrogênio atômico no interior das ligas. A atividade para a reação direta de oxidação de boroidreto foi baixa para as ligas que não continham em suas composições os metais nobres, entretanto a taxa de hidrólise para estes foi menor e a capacidade de armazenamento de hidrogênio foi maior. Os resultados também mostraram, para todas as diferentes composições, que as ligas podem ser carregadas com hidrogênio atômico tanto eletroquimicamente quanto pela exposição à solução de boroidreto. Foi observado que houve contínua hidretação de todas as ligas durante ensaios cronoamperométricos na presença de boroidreto. Esses fenômenos indicaram que a liga $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ sem a deposição de metais nobres é a mais indicada para uma futura aplicação em um sistema DBFC/MHB (célula a combustível de boroidreto direto/bateria de hidreto metálico).

ABSTRACT

This work provides insights into the processes involved in the borohydride oxidation reaction (BOR) and hydrogen oxidation reaction in alkaline media on metal hydride alloys formed by $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}$ and $\text{LaNi}_{4.78}\text{Al}_{0.22}$ with and without deposited Pt, Pd and Au, $\text{LaNi}_{4.78}\text{Mn}_{0.22}$ and $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Co}_{0.1}$. Measurements of BET, TEM, *in situ* XRD, DRIFTS, RRDE (gold ring) and OLEMS were made with the aim to characterize all the materials by different methodologies. The present investigation showed that the state of hydriding of $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}$ and $\text{LaNi}_{4.78}\text{Al}_{0.22}$ is important in defining the kinetics and outcome of the BOR at these materials. The extent of hydride formation has been shown to depend on the rate of the BH_4^- hydrolysis, the hydrogen storage capacity of the alloy, and kinetics of H atom diffusion inside the alloy. The activity for the direct BOR is low in both bare metal hydride alloys, but the rate of the BH_4^- hydrolysis and the hydrogen storage capacity are higher, while the rate of H diffusion is slower in the bare $\text{LaNi}_{4.78}\text{Al}_{0.22}$. Results have shown that both the bare and all the noble metal modified alloys can be hydrided either electrochemically or by exposure to BH_4^- solutions, although for the $\text{LaNi}_{4.78}\text{Al}_{0.22}$ -based materials the extent of this phenomenon is smaller. A continuous hydriding of all $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}$ -based and the bare $\text{LaNi}_{4.78}\text{Al}_{0.22}$ alloys are observed in the chronoamperometric BH_4^- oxidation measurements at low current densities. Addition of Pt on both alloys resulted in an increase of the BH_4^- hydrolysis, but the H_2 formed is rapidly oxidized, confirming the initial predictions for this noble metal. In addition, the rates of the alloy hydriding/de-hydriding were not significantly affected by the presence of Pt, but this was not the case for Pd and Au, for which there was a drastic reduction of the rate of these processes. In the case of gold some increase of the BH_4^- hydrolysis is observed, although its presence does not change significantly the performances of the bare alloys. It was possible to confirm the formation of BH_3OH^- for all the samples by RRDE measurements, however for $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}$ the formation of this product was lower compared to the other samples. Results showed that the first step of the electrode process is the hydriding of alloy by the hydrogen formed in the BH_4^- hydrolysis. The *in situ* XRD results have shown that the method of charging of the alloy, electrochemical or chemical, leads to different phase predominance and different site occupancies, but both methods lead to almost the same discharge capacity. In the electrolysis process, the γ - β phase transition is predominant while in the chemical charging by the exposure to borohydride solution the α - γ phase transition is more important. The results have also shown that the alloys with and without Pt lead essentially to the same phenomena, either with respect to the alloy structure and the electrochemical characteristics. All these phenomena point to the bare $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}$ as a more adequate alloy system for applications in DBFC/MHB batteries.

Sumário

1 – Introdução	13
1.1 - Mecanismo da reação de oxidação de hidrogênio em meio alcalino	15
1.2 - O uso das ligas MH em células a combustível	16
1.3 – Célula a combustível de boroidreto direto (DBFC)	18
1.4. – Apelo tecnológico.....	22
2 – Objetivos	24
3 – Procedimento experimental.....	26
3.1 - Preparação das ligas do tipo AB ₅	26
3.2 - Incorporações das partículas de Platina, Paládio e Ouro.....	26
3.3 - Caracterização estrutural das ligas	27
3.4 - Caracterização das propriedades eletroquímicas das ligas.	29
3.5 – Estudo de DRX <i>in situ</i> durante os ciclos de carga e descarga	31
3.6 - Teste de concentração e temperatura.....	34
3.7 - Teste célula unitária	35
3.7.1 - Eletrodos.....	35
3.7.2 - Eletrólito e membrana trocadora de prótons	37
3.7.3 – Célula Unitária	37
4 – Resultados e discussão	39
4.1 – Investigação da reação de oxidação de hidrogênio e boroidreto em ligas de hidreto	40

4.1.1 – Caracterização dos eletrodos	40
4.1.2 – Reação de oxidação de hidrogênio	43
4.1.3 – Oxidação de hidreto em eletrodos do tipo FLAG	45
4.1.4 – Reação de oxidação de boroidreto	47
4.1.5 – Reações e mecanismos.....	54
4.2 – Efeitos da deposição de Pt, Pd e Au nas ligas $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ e $\text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22}$	55
4.2.1 – Caracterização físico-composicional	56
4.2.2 – Reação de oxidação de boroidreto	63
4.3 - Estudos da reação de oxidação de boroidreto de sódio – Eletrodo de disco anel rotatório (RRDE)	71
4.3.1 – Propriedades estruturais das ligas investigadas por DRX <i>in situ</i>	74
4.4 – Aplicação em células unitárias DBFC/MH	84
4.4.1 - Teste de concentração	84
4.4.2 - Teste de temperatura	86
4.4.3 – Célula a combustível de boroidreto direto/bateria de hidreto metálico (DBFC/MHB).....	88
5 – Conclusões.....	94
6 – Referências	96

Lista de figuras

Figura 1: Representação esquemática do mecanismo da reação de oxidação do boroidreto de sódio [].	20
Figura 2. Representação esquemática do aparato de DRIFTS mostrando o porta amostra e a cúpula de análise [].	28
Figura 3. Representação esquemática da linha l11 mostrando os principais componentes e suas distancias aproximadas da fonte de raios X [].	32
Figura 4. Fotografias da célula de fluxo para a realização das medidas de DRX in situ.	33
Figura 5: Fotografia da célula alcalina unitária.	38
Figura 6. Imagens de MET para $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ com Pt, 200kV.	41
Figura 7. Difractogramas das ligas de hidreto metálico com e sem Pt depositada. As linhas tracejadas representam a posição dos picos relativos a estrutura cfc da Pt.	42
Figura 8. Voltamogramas cíclicos para os eletrodos TPC formados por $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ com e sem Pt em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.	43
Figura 9. Reação de oxidação de hidrogênio em $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ com Pt, em eletrodo TPC. Solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com hidrogênio, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.	44
Figura 10. Curvas de capacidade de descarga para $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ com e sem Pt para a oxidação de hidreto em eletrodos do tipo FLAG. Eletrodos previamente expostos à hidrogênio gasoso por 2h.	46
Figura 11. Detecção de hidrogênio em circuito aberto para $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ com e sem Pt, $\text{LaNi}_{4,78}\text{Mn}_{0,22}$ e $\text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22}$ na presença boroidreto $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.	47

Figura 12. Medidas de DEMS <i>online</i> para $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ com e sem Pt, $\text{LaNi}_{4,78}\text{Mn}_{0,22}$ e $\text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22}$ na presença de boroidreto $0,01 \text{ mol L}^{-1}$: (a) Resposta voltamétrica, (b) Resposta espectrométrica para detecção de H_2	48
Figura 13. Curvas de polarização para as ligas $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ com e sem Pt e para $\text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22}$ em eletrodos do tipo TPC em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NaBH_4 em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ KOH, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$	49
Figura 14. Curvas de capacidade de descarga ($0,2 \text{ mA g}^{-1}$) para $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ (a) sem e (b) com Pt. Três situações foram consideradas: eletrodos previamente expostos por 2 h à NaBH_4 , testados na ausência de NaBH_4 ; eletrodo previamente carregado por eletrólise em KOH 1 mol L^{-1} a 10mA por 2h, testado na ausência de NaBH_4 ; eletrodo sem tratamento prévio testado na presença de NaBH_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$	51
Figure 15. Curvas de polarização para eletrodos do tipo FLAG para $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ com e sem Pt, na presença de boroidreto de sódio no eletrólito; e para as ligas previamente expostas por 2 h à boroidreto de sódio.	53
Figura 16. Difrátogramas para as ligas de hidreto metálico com e sem Pt, Pd e Au depositados. As linhas tracejadas estão localizadas nos pontos característicos para os picos cfc da Pt, Pd e do Au.	57
Figura 17. TEM para as ligas $\text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22} - \text{Pd}$ (a) e $\text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22} - \text{Au}$ (b).	58
Figura 16. Resultados de DRIFTS para $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1} - \text{Pt}$ na presença de CO.60	
Figura 19. Voltamogramas cíclicos para os eletrodos do tipo TPC formados por $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ com e sem Pt, Pd e Au, em KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$	62
Figura 20. Curvas de polarização em KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com NaBH_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para eletrodos TPC: (A) $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ com e sem Pt, Pd e Au; (B) $\text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22}$ com e sem Pt, Pd e Au; $\omega = 1600 \text{ rpm}$; $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$	64

Figura 21. Respostas de espectrometria de massa para a detecção H_2 para $LaNi_{4,7}Sn_{0,2}Cu_{0,1}$ e $LaNi_{4,78}Al_{0,22}$ com e sem Pt, Pd e Au, na presença de boroidreto $0,01\text{ mol L}^{-1}$, com eletrodo em OCP.	65
Figura 22. Medidas de OLEMS para $LaNi_{4,7}Sn_{0,2}Cu_{0,1}$ com e sem Pt, Pd e Au na presença de boroidreto $0,01\text{ mol L}^{-1}$: (a) resposta voltamétrica, (b) resposta espectrométrica para a detecção de H_2	67
Figura 23. Medidas de OLEMS para $LaNi_{4,78}Al_{0,22}$ com e sem Pt, Pd e Au na presença de boroidreto $0,01\text{ mol L}^{-1}$: (a) resposta voltamétrica, (b) resposta espectrométrica para a detecção de H_2	68
Figura 24. Curvas de capacidade de descarga para $LaNi_{4,7}Sn_{0,2}Cu_{0,1}$ com e sem Pt, Pd e Au. Duas situações foram consideradas: (a) eletrodos previamente carregados por eletrólise em $KOH\ 1,0\text{ mol L}^{-1}$ e corrente $0,2\text{ mA}$ por 2 h ; (b) eletrodos previamente expostos por 2 h à boroidreto de sódio $0,01\text{ mol L}^{-1}$, testados na ausência de boroidreto.	69
Figura 25. Curvas de capacidade de descarga para $LaNi_{4,78}Al_{0,22}$ com e sem Pt, Pd e Au para eletrodos previamente expostos por 2 h à boroidreto de sódio $0,01\text{ mol L}^{-1}$, testados na ausência de boroidreto.	71
Figura 26. Resultados de RRDE para $LaNi_{4,7}Sn_{0,2}Cu_{0,1}$ em $KOH\ 1\text{ mol L}^{-1}$ contendo $NaBH_4\ 0,01\text{ mol L}^{-1}$: (A) sinal do disco; (B) sinal do anel.	72
Figura 27. Resultados de RRDE para $LaNi_{4,7}Sn_{0,2}Cu_{0,1}$ com e sem a deposição de Pt, Pd e Au, em $KOH\ 1\text{ mol L}^{-1}$ contendo $NaBH_4\ 0,01\text{ mol L}^{-1}$ a 400 rpm : (A) sinal do disco; (B) sinal do anel.	72
Figura 28. Representação esquemática da expansão da estrutura cristalina durante a formação de hidreto metálico $[]$	74

Figura 29: Curvas de capacidade de descarga para $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}$ com e sem Pt quando carregadas por eletrólise e por exposição à boroidreto.	76
Figura 30. Resultados de XRD <i>in situ</i> para $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}$ com e sem Pt, durante os processos de carga e descarga eletroquímica.	78
Figura 31: Intensidade dos picos para $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}$ e $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1} - \text{Pt}$ durante o processo de carga e descarga por eletrólise.	80
Figura 32. Resultados de DRX <i>in situ</i> para $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}$ com e sem Pt durante o processo de carga pela exposição a BH_4^- $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ por 2 h seguido da descarga eletroquímica.	82
Figura 33: Intensidade dos picos para $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}$ e $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1} - \text{Pt}$ durante o processo de carga e descarga pela exposição à boroidreto de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$	83
Figura 34. Resultados para o teste de concentração para $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}$ em KOH $2,0, 4,0$ e $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ contendo diferentes proporções de NaBH_4	84
Figura 35. Resultados para o teste de temperatura para $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}$ em KOH $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NaBH_4 ($0,01, 0,1$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$).	86
Figura 36. Curvas de polarização densidade de potencia para $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}$ em KOH $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NaBH_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes temperaturas e cátodo de Pt.	89
Figura 37: Curvas de capacidade de descarga em diferentes temperaturas, com corrente de descarga de 25 mA e cátodo de oxigênio.	90
Figura 38: Teste de estabilidade da célula MH/ NaBH_4 , com cátodo de oxigênio, com $i_{\text{des}} = 25 \text{ mA}$ (correspondente a 200 mA g^{-1} de liga).	92

Lista de abreviações

FLAG: Eletrodos convencionais para ligas de hidreto metálico (2,0 cm x 2,0 cm);

TPC: Eletrodos de Camada Fina Porosa (Thin Porous Coating);

BOR: Reação de oxidação de Boroidreto (borohydride oxidation reaction);

EDS: Energia dispersiva de raios-X;

MET: Microscopia eletrônica de transmissão;

DRX: Difração de raio-X;

OLEMS: Online espectrometria de massas;

DRIFTS: Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transformer Spectroscopy;

RRDE: Eletrodo de disco anel rotatório (Rotate Ring Disk electrode);

ICP-MS: Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry);

DBFC: Célula a combustível de boroidreto direto (Direct Borohydride Fuel Cell);

MH: Hidreto metálico (Metal Hydride);

MHB: Bateria de hidreto metálico (Metal Hydride Battery)

Ni-MH: Níquel-hidreto metálico;

Mm: misch metal;

PTFE: Politetrafluoretileno.

1 – Introdução

A necessidade de se desenvolver baterias de alta densidade de energia tem aumentado nos últimos anos. Com o advento dos veículos elétricos e com o uso maciço de microcomputadores, telefones celulares e outros aparelhos portáteis, esta necessidade tornou-se mais urgente. Embora o "design" das baterias convencionais baseadas nos sistemas níquel-cádmio e chumbo-ácido, tenham sido aperfeiçoados nos últimos anos, adequando-as para o uso em aparelhos portáteis, problemas com o descarte dessas baterias demonstraram a necessidade de desenvolvimento de novos sistemas de armazenamento de energia. Neste contexto apareceram as baterias de níquel-hidreto metálico (Ni-MH), que são mais leves, finas, armazenam duas vezes mais energia e possuem maior autonomia que as de níquel-cádmio, com a vantagem adicional de seus constituintes serem menos tóxicos e poluentes ao meio ambiente [1,2].

As ligas de hidreto metálico mais utilizadas no eletrodo negativo das baterias de níquel-hidreto metálico são divididas em categorias classificadas em AB_5 e AB_2 . Em ligas tipo AB_5 , mais antigas, a parte A representa um metal terra rara e a parte B um metal de transição; são ligas cristalinas e geralmente apresentam-se na forma $LaNi_5$. Já nas ligas tipo AB_2 , também cristalinas, tanto a parte A quanto a parte B podem ser um metal de transição, sendo apresentadas em geral como $ZrNi_2$. Ambas as ligas originais são muito instáveis em meio alcalino e por isso alguns elementos são adicionados ou seus componentes são parcialmente substituídos, no intuito de estabilizá-las. Em eletrodos comerciais do tipo $LaNi_5$, o La tem sido substituído por “*misch metal*, (Mm)”, uma mistura natural de metais de terras raras formada principalmente por Ce, La, Nd e Pr. Para o componente B_5 , o Ni é substituído

parcialmente por Co, Sn, Mn, Al etc. A substituição parcial do Ni aumenta a estabilidade termodinâmica da fase hidreto, bem como a resistência à corrosão.

Outros estudos têm envolvido diretamente o uso de Mm, promovendo-se variações do componente B. Um estudo de adição de Co e Fe à liga $\text{MmNi}_{3,55}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,3}\text{Co}_{0,75-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0,55$ e $0,75$) foi efetuado com o objetivo de verificar possíveis alterações no comportamento da liga [3]. Os autores mostraram que a substituição dos átomos de Co por Fe tem o efeito em incrementar o ciclo de vida do eletrodo. Em outro estudo, foi caracterizado o efeito da quantidade de Al na liga $\text{MmNi}_{4,4-x}\text{Co}_{0,6}\text{Al}_x$ ($x = 0 - 1$), sendo que o melhor resultado em termos da capacidade de descarga foi obtido para a liga $\text{MmNi}_{3,6}\text{Co}_{0,6}\text{Al}_{0,8}$ cujo valor resultou em 278 mA h g^{-1} a uma corrente de 50 mA g^{-1} [4]. Testes de ciclo de vida também foram realizados para esta liga, observando-se uma perda de capacidade de 15 % após 40 ciclos de carga-descarga. Por outro lado, para $(\text{MmNi}_{3,6}\text{Al}_{0,4}\text{Co}_{0,7}\text{Mn}_{0,3})$, testes de carga-descarga mostraram que a liga se mantém estável por mais de 200 ciclos e com uma capacidade máxima de descarga de 250 mAh g^{-1} [5]. Estudos da cinética eletroquímica e da capacidade de descarga foram realizados para o entendimento da influência da substituição de molibdênio em $\text{La}_{0,35}\text{Ce}_{0,65}\text{Ni}_{3,54}\text{Co}_{0,80-x}\text{Mn}_{0,35}\text{Al}_{0,32}\text{Mo}_x$ ($x = 0,00, 0,10, 0,15, 0,20$ e $0,25$). Foi observado uma maior capacidade de descarga para $x = 0,25$ e concluiu-se que o molibdênio é um elemento essencial para a melhora da cinética eletroquímica [6]. Já para $\text{Mm}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Ni}_{4,9-x}\text{Fe}_x\text{Al}_{0,1}$ ($x = 0,0, 0,1, 0,2$ e $0,3$) foi observado que a substituição parcial de níquel por ferro leva a um aumento da capacidade de armazenamento de hidrogênio, que resulta em 1,82, 1,90, 2,20 e 1,95 % em massa para $x = 0,0, 0,1, 0,2$ e $0,3$, respectivamente [7].

Estudos cinéticos das reações de hidretação/desidretação têm sido também objeto de vários trabalhos. Por meio do estudo de modelagem da interface

eletrólito/eletrodo da liga $\text{LaNi}_{3,55}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,3}\text{Co}_{0,75}$, foi observado que o valor da densidade da corrente de troca era próximo a 22 mA cm^{-2} , indicando uma boa cinética da reação de hidrogenação/desidrogenação deste material [8]. Por outro lado, investigações da cinética de hidrogenação das ligas LaNi_5 , $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ e $\text{LaNi}_{4,91}\text{Sn}_{0,15}$ em diferentes temperaturas, forneceram as energias de ativação do processo que resultaram em 27,7, 29,1 e 28,0 $\text{kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$, respectivamente [9]. Estudos de passivação por exposição da liga $\text{LaNi}_{4,25}\text{Al}_{0,75}$ ao ar mostraram que esta apresentou, à temperaturas entre 20 e 80°C, uma completa reversibilidade à adsorção de hidrogênio, embora isto diminua em temperaturas próximas a ambiente. Entretanto, a oxidação pelo ar a 130°C foi caracterizada pela perda irreversível da capacidade de re-adsorção de hidrogênio [10]. Além disso, estudos têm mostrado que o tamanho das partículas e a quantidade de níquel influenciam diretamente nas baterias de hidreto metálico aumentando suas capacidades de descarga para partículas maiores que 40 nm [11].

1.1 - Mecanismo da reação de oxidação de hidrogênio em meio alcalino

Inúmeros são os exemplos em eletroquímica que mostram que as reações de transferência de carga podem envolver mais de um elétron e, portanto, devem ocorrer em mais de uma etapa, já que a probabilidade de transferência simultânea de dois elétrons por tunelamento é praticamente nula. Para casos como esses, o tratamento cinético do sistema é complexo, exigindo, por exemplo, que sejam identificados os mecanismos e a etapa determinante de velocidade [12].

Para o caso da reação de oxidação de hidrogênio em meio alcalino envolvendo ligas de hidreto metálico, as reações envolvidas são:

onde M representa o metal do eletrodo e MH o hidreto metálico.

Em meio alcalino é conhecido que a etapa de Heyrovsky predomina sobre a etapa de Tafel e para as ligas de hidreto metálico com capacidade de estabilização de hidreto, uma parte do hidreto produzido pode permanecer retida no interior da estrutura cristalina da liga. Numa situação de ausência de hidrogênio dissolvido e para um eletrodo de hidreto metálico apenas a equação (3) tem lugar durante a descarga, enquanto o reverso ocorre durante a carga.

1.2 - O uso das ligas MH em células a combustível

Como exemplificado, existem muitos trabalhos voltados ao uso de ligas de hidreto metálico na armazenagem de hidrogênio, visando sua aplicação no eletrodo negativo das baterias Níquel-Hidreto [13]. Porém, muito pouco tem sido pesquisado quanto ao potencial destes materiais para uso como eletrocatalisadores da reação de oxidação de hidrogênio, de forma similar ao que ocorre nas células a combustível. De fato, a célula a combustível com ligas MH poderia ser considerada como uma combinação entre uma célula a combustível alcalina e uma bateria recarregável, na

qual o hidreto metálico poderia ser gerado por exposição a uma fonte de gás hidrogênio.

Em alguns trabalhos prévios, as propriedades eletroquímicas da liga $\text{Mm}(\text{NiCoMnCu})_5$ foram investigadas tendo como meta o uso no ânodo em uma célula a combustível alcalina [14]. Os resultados mostraram que o desempenho do eletrodo depende fortemente de algumas variáveis tais como a quantidade de PTFE (politetrafluoroetileno), da espessura da camada catalítica, da camada impermeável e da pressão utilizada na sua preparação. Posteriormente, em estudos utilizando a liga $\text{MmNi}_{3,5}\text{Co}_{0,7}\text{Al}_{0,7}\text{Mn}_{0,1}$, foi verificado que 87% da capacidade total de recarga ocorreu após 58 minutos de exposição ao hidrogênio, mas a taxa de descarga do material foi muito lenta [15].

Outro estudo realizado foi o procedimento de carga através de altas pressões de hidrogênio, enquanto que o processo de descarga foi feito em eletrólito alcalino ($\text{KOH } 6,0 \text{ mol L}^{-1}$). Foi observado que o desempenho do eletrodo varia com as propriedades da liga, com a porosidade do eletrodo, com a pressão de hidrogênio, com a corrente de descarga e com a polarização do eletrodo [16]. Foi ainda observado durante o processo de ciclagem, que mais de 70% da capacidade teórica era conseguida em 10 minutos com pressões de hidrogênio de 0,3 e 0,5 MPa, e as curvas de descarga mostraram que mais de 86% do hidrogênio absorvido pode ser descarregado [13,17].

Outros estudos foram feitos baseados na modificação da liga $\text{La}_{0,64}\text{Ce}_{0,25}\text{Pr}_{0,03}\text{Nd}_{0,08}\text{Ni}_{4,19}\text{Mn}_{0,31}\text{Co}_{0,42}\text{Al}_{0,23}$ com polianilina por troca galvânica sendo observado uma melhora das propriedades eletroquímicas e cinéticas, onde a capacidade de descarga aumentou de 299 mAh g^{-1} para 311 mAh g^{-1} [18].

1.3 – Célula a combustível de boroidreto direto (DBFC)

As células a combustível de boroidreto direto (DBFC) são geradores de eletricidade com elevada densidade de energia, os quais convertem a energia química estocada nos íons boroidreto em energia elétrica. Entretanto, existem diversos desafios que precisam ser superados para que este sistema se torne viável. Um destes desafios é o desenvolvimento de eletrocatalisadores com alta eficiência catalítica para a promoção da reação de oxidação de boroidreto (BOR) para que possam ser utilizados no ânodo de uma célula a combustível. A reação principal que expressa a oxidação completa do boroidreto é dada por [19]:

Esta reação pode seguir por vias paralelas em etapas sucessivas dependendo do material catalítico, sendo que as etapas principais que podem ocorrer são as reações de oxidação parcial e de hidrólise do boroidreto:

Muitos materiais do tipo *bulk* vêm sendo investigados para a eletrocatalise da BOR, dentre eles destacam-se Pt, Pd, Au, Ni e Cu, entre outros [19,20]. Além dos materiais *bulk*, catalisadores bimetálicos suportados em carbono, como por exemplo Au-Fe/C que tem sido utilizado em células de boroidreto direto e tem apresentado

resultados satisfatórios, como uma potência máxima de $34,9 \text{ mW cm}^{-2}$ a 25°C [21]. Estruturas *core-shell* também têm mostrado alto desempenho para as DBFCs, como é o caso do sistema Cu@Au, no qual a densidade de potência máxima foi de $17,27 \text{ mW mg}^{-1}$ [22].

Outros catalisadores estudados são formados por ligas de hidreto metálico, normalmente utilizados como eletrodo negativo nas baterias de níquel-hidreto [23]. Este tipo de material é capaz de armazenar o hidrogênio na forma de hidreto, tanto de maneira química quanto eletroquímica, quando exposto aos íons boroidreto como sugerido pelas reações (5) e (6). Utilizando-se como cátodo um eletrodo de MnO_2 e como ânodo $\text{MmNi}_{3,55}\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,3}$ em uma DBFC, observou-se um alto desempenho da célula com uma densidade de potência máxima próxima a 70 mW cm^{-2} para uma densidade de corrente de 180 mA cm^{-2} a 25°C [24]. Para detalhar mais o mecanismo de oxidação de boroidreto em diferentes eletrocatalisadores é apresentada a Figura 1:

Figura 1: Representação esquemática do mecanismo da reação de oxidação do boroidreto de sódio [25].

Fonte: MERINO-JIMÉNEZ, 2012, p. 344.

Uma série de ligas de hidreto metálico do tipo $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$ [26,27,28] e baseadas em Mm [29,30,31,32] (Mm = *misch metal*, uma liga composta de elementos das terras raras) foi estudada como ânodo na catálise da DBFC. Para o caso da liga $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$, os resultados indicaram que a evolução de hidrogênio foi inevitável durante a BOR devido a ocorrência da reação (5) e/ou (6). Isto levou à medida de um potencial misto das reações de oxidação de boroidreto e hidrogênio, esta última mostrada na reação (7):

Sendo assim, o potencial de circuito aberto do ânodo foi levado para valores menores que o da BOR (reação (4)). A adição de uma camada de ouro na superfície das partículas de $\text{LaNi}_{4,5}\text{Al}_{0,5}$ [29] aumentou a atividade catalítica deste material para a cinética de hidrólise ou para a BOR. Além disso, foi observado que o aumento da temperatura [30] levou a uma melhora do potencial de circuito aberto, bem como do potencial de descarga, e ainda, um aumento da densidade de potência do sistema, porém houve também um aumento da hidrólise diminuindo a eficiência da célula.

No caso das ligas contendo Mm, os resultados para o material $\text{MmNi}_{4,78}\text{Mn}_{0,22}$ [31], na presença de KBH_4 4% em massa em KOH 30%, indicaram uma elevada atividade catalítica tanto para a BOR quanto para a reação de evolução de hidrogênio, nas quais a velocidade desta reação aumentou com o aumento da densidade de corrente, evidenciando a ocorrência da reação (5). Estudos empregando as mesmas condições experimentais e com o mesmo material modificado com silício [32] mostraram que a modificação por silício diminui a atividade eletrocatalítica do material ao mesmo tempo em que diminui a velocidade de formação de hidrogênio no processo de descarga, levando a um aumento da eficiência da célula para 95,27% enquanto que para o material de partida a eficiência foi de 21,37% em baixas densidades de corrente.

Quando a liga $\text{MmNi}_{3,55}\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,3}$ foi utilizada como ânodo para a BOR em KOH $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ ou em solução de NaOH [32] os resultados provaram que o material foi capaz de absorver hidrogênio na forma de hidrogênio atômico (processo de carga) durante a imersão do mesmo em uma solução de boroidreto de sódio $0,9 \text{ mol L}^{-1}$. Nas etapas da BOR, o hidrogênio gerado é parcialmente oxidado no eletrodo, principalmente em baixas concentrações de boroidreto, enquanto que em altas concentrações, há um aumento da contribuição da BOR como caminho reacional. Foi

observado também que o aumento da área superficial (diminuição do tamanho das partículas) e o aumento da temperatura, levam a uma melhora do comportamento da polarização do eletrodo, porém a evolução de hidrogênio no eletrodo também aumentou, reduzindo a eficiência de aproveitamento de energia. Além destes fatos, foi verificada também a ativação da liga $\text{MmNi}_{4,03}\text{Co}_{0,42}\text{Mn}_{0,31}\text{Al}_{0,24}$ pela sua imersão em uma solução de NaOH $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NaBH_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, levando a um grande aumento da atividade catalítica para os experimentos relacionados com a BOR, sendo isso atribuído a eletrooxidação dos hidrogênios atômicos inseridos na liga durante o processo de ativação. Depois de algum tempo, a corrente tende a estabilizar devido à oxidação direta e exclusiva de íons boroidreto.

1.4. – Apelo tecnológico

Essas investigações mostraram que há uma boa perspectiva para estes tipos de materiais para serem utilizados como ânodo de uma célula a combustível de boroidreto direto. Este sistema apresenta como principal limitação a perda de eficiência devido à ocorrência das reações (6) e (7) com consequente evolução de hidrogênio e o potencial misto formado pela ocorrência deste fenômeno. No entanto, a estabilidade destes sistemas de eletrodos ainda é uma questão a ser estudada com maiores detalhes.

Esta célula a combustível de boroidreto direto com ânodo com características de uma bateria, levaria a combinação de dois sistemas atuando em paralelo, sendo a célula a responsável pelo fornecimento de energia através da oxidação de boroidreto e o ânodo (eletrodo de níquel-hidreto) o responsável pelo armazenamento

de energia na forma de hidreto metálico. Assim, o protótipo final teria uma sobrevida de algumas horas assim que a alimentação com boroidreto cessasse, uma vez que o hidreto armazenado seria oxidado e a bateria seria descarregada.

2 – Objetivos

Este trabalho teve por objetivo a pesquisa e o desenvolvimento de catalisadores formados por ligas de hidreto metálico para uso no ânodo de células a combustível alcalinas. Buscou-se um produto que tivesse a capacidade de armazenar hidrogênio na forma de hidreto, a partir da exposição a hidrogênio gasoso ou a boroidreto de sódio, e cujo processo anódico consistisse tanto na oxidação de hidrogênio molecular ou íons boroidreto, quanto no hidrogênio acumulado na forma de hidreto.

As etapas importantes deste trabalho que se destacam frente a literatura são: o estudo da eletrocatalise das reações envolvidas em ânodos formados por ligas com formulações simples, $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Co}_{0,1}$, $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$, $\text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22}$ e $\text{LaNi}_{4,78}\text{Mn}_{0,22}$, bem como o efeito da incorporação de nanopartículas de Pt, Pd e Au, como elementos de geração de hidrogênio atômico para aceleração do processo de Tafel (reação (1)) utilizando-se hidrogênio gasoso para o processo de carga e também o hidrogênio proveniente da hidrólise do íon boroidreto (reações (5) e (6)) quando usado boroidreto de sódio para este fim. Além disso, destaca-se o estudo do mecanismo da reação de oxidação de boroidreto de sódio em meio alcalino para os diferentes materiais em duas configurações de eletrodos, em diferentes concentrações de boroidreto e em eletrodo de disco anel. Estudos estruturais foram conduzidos por DRX *in situ*, para se investigar como a armazenagem de hidrogênio se da, dependendo do método de carga empregado.

Com esses objetivos preliminares alcançados, buscou-se a confecção de um protótipo que apresentasse características de uma célula a combustível em

combinação com as características de uma bateria, produzindo assim um produto com maior valor de mercado, maior eficiência e autonomia, bem como menor preço devido a não utilização de metais nobres no seu *design* final. Este produto visaria a obtenção de um sistema que fornecesse uma autonomia maior, uma vez que ao término do combustível, ter-se-ia a descarga da bateria, a qual armazenou hidreto durante o processo de oxidação de boroidreto.

3 – Procedimento experimental

3.1 - Preparação das ligas do tipo AB₅

As ligas foram preparadas a partir de elementos metálicos de alta pureza através da técnica de fusão em forno a arco sob atmosfera de argônio ultra seco. Além do material utilizado na preparação das ligas, dentro do forno foi colocada uma peça de lantânio (aproximadamente 0,5 g) para que fosse fundida antes dos componentes principais, com o objetivo de ser oxidada, retirando os traços de oxigênio do compartimento interior do forno [33].

Antes da fusão, a corrente foi ajustada no gerador de potência (entre 70 e 140 A, dependendo da quantidade de material a ser fundida). O procedimento envolveu a repetição da fusão por 6 vezes, com reposicionamento do corpo de prova a cada fusão para garantir a homogeneidade de composição. Em seguida, as ligas foram pulverizadas e realizado o controle de tamanho de partícula (partículas menores que 53 µm).

3.2 - Incorporações das partículas de Platina, Paládio e Ouro

A incorporação das partículas dos metais Pt, Pd e Au foi feita através da troca galvânica de um metal menos nobre constituinte da liga pela Pt, Pd e Au [34]. Esse método baseia-se na troca dos metais não nobres que estão presentes nas ligas (Ni, Sn, Co e Cu) por metais nobres que auxiliem a catálise da reação de hidrogênio [35]

ou de oxidação de boroidreto. As ligas foram preparadas e mergulhadas em uma solução 1,0 mol L⁻¹ de KOH contendo uma concentração de 0,01 mol L⁻¹ de Pt, Pd e Au, possibilitando a ocorrência da troca galvânica. O tempo de exposição foi de 2h sob agitação em ultrassom. Estudos envolvendo o recobrimento e a troca de nanopartículas compostas por metais não nobres por partículas de metais nobres (Pt) têm sido realizados com o intuito de se obter uma estrutura composta, em seu interior, por metais não nobres e que possuam uma casca de partículas de metais nobres (estrutura *core-shell*). Esse tipo de estrutura pode ser obtido por troca galvânica, e esse método é utilizado para sintetizar misturas de nanoestruturas de Pt e metais não nobres (Cu, Pb, Fe, etc.) [36].

3.3 - Caracterização estrutural das ligas

A caracterização estrutural foi realizada após a incorporação dos metais nobres acima descrita, com o uso de difratometria de raios X (DRX), energia dispersiva de raios X (EDS), análise elementar e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Por meio da técnica de DRX, foi possível identificar as fases cristalinas presentes nos materiais. Os difratogramas das amostras pulverizadas foram obtidos pelo uso do difratômetro universal de raios X Rigaku, modelo Ru200B. Foi utilizada a radiação CuK α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) e um intervalo de 2θ varrido de 20° a 120° a uma velocidade de 1° min⁻¹.

Já a técnica de MET permitiu medir o tamanho médio dos grãos (utilizando a técnica de formação de imagem em campo escuro). As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em um microscópio JEM-2100 LaB₆ no

Complexo de Pesquisa de Harwell, em Oxford. As análises elementares foram feitas também no período de estágio na Universidade de Southampton o que permitiu determinar a porcentagem em massa dos metais nobres presentes em todas as amostras oriundas do processo de troca galvânica.

Outra análise considerada para determinar a presença de metais nobres nas amostras foi a espectroscopia por refletância difusa na região do infravermelho (DRIFTS). Esta técnica é baseada no fato de quando um raio incidente atinge a superfície do material, este reflete em todas as direções e seu comprimento de onda é modificado devido a propriedades óticas da matriz refletora. Consequentemente, o comprimento de onda e a distribuição de intensidade da luz refletida contém a informação estrutural do substrato, como por exemplo, o tipo da ligação entre o metal nobre e a liga de hidreto metálico. A Figura 2 representa o sistema utilizado durante os experimentos no complexo de pesquisa em Harwell, Oxford – Reino Unido. O esquema do lado esquerdo representa o porta amostra enquanto que o da direita representa a cúpula onde se controla a atmosfera gasosa desejada.

Figura 2. Representação esquemática do aparato de DRIFTS mostrando o porta amostra e a cúpula de análise [37].

Fonte: ARMAROLI, T. 2004, p. 218.

3.4 - Caracterização das propriedades eletroquímicas das ligas.

Inicialmente as ligas tiveram suas propriedades eletroquímicas investigadas por medidas de ciclos contínuos de carga e descarga para se obter o perfil de descarga e a capacidade de carga/descarga do eletrodo em função do número de ciclos e assim caracterizar a sua estabilidade e o desempenho da liga [33]. Para estes estudos os eletrodos de hidreto metálico foram preparados através da prensagem de uma mistura formada por 0,050 g do pó da liga metálica, juntamente com 0,050 g de carbono de alta área superficial (Vulcan XC-72R) e 35% em peso do agente ligante politetrafluoretileno (PTFE, Teflon T30, E.I. DuPont), em ambos os lados de um disco de tela de níquel com área geométrica de aproximadamente $2,0 \text{ cm}^2$ (Eletrodo do tipo FLAG) [33].

Tipicamente os eletrodos foram testados com relação às características de carga/descarga, tempo de ativação e de vida em temperatura ambiente, com o processo de carga/descarga efetuado com uma corrente de 200 mA por grama da liga, adotando um potencial de $-0,7 \text{ V vs. Hg/HgO}$ como potencial de corte [33]. Neste mesmo eletrodo foi feito o estudo da reação de oxidação de hidrogênio ou boroidreto de sódio quando este foi exposto ao contínuo borbulhamento de hidrogênio gasoso ou mantido em solução básica contendo boroidreto de sódio.

Nos estudos cinéticos da reação de oxidação de hidrogênio foi empregado eletrodo rotatório de camada fina porosa, no qual o reagente gasoso (hidrogênio) foi suprido continuamente por borbulhamento na solução eletrolítica. Os estudos

envolvendo a oxidação de íons boroidreto foram feitos adicionando-se o componente à solução eletrolítica.

Para confecção destes eletrodos foi usado como suporte um disco de grafite pirolítico moldado em resina epóxi ou Teflon de modo a se adaptar em um suporte especial para execução dos experimentos no sistema de disco rotatório. A deposição da camada ativa porosa neste suporte foi feita usando a seguinte metodologia: aproximadamente 50 mg do material catalítico foram colocadas em um béquer com aproximadamente 0,5 mL de Nafion (5% em massa). Esta suspensão foi submetida à agitação num sistema de ultrassom por 10 minutos. Posteriormente, 15 μL desta suspensão foram adicionados sobre o disco de grafite pirolítico, procurando-se deixar a superfície a mais homogênea possível. Finalmente, uma gota de água foi colocada sobre a camada ativa (a fim de evitar o ressecamento do eletrodo) e o eletrodo foi imediatamente conectado ao sistema e imerso na solução eletrolítica.

A principal técnica eletroquímica empregada nestas investigações inclui a voltametria cíclica, que foi conduzida a uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} em uma janela de potencial de -0,4 e -0,9 V. As medidas de voltametria cíclica forneceram gráficos de variação de corrente em função da variação do potencial, e possibilitaram o estudo das reações de transferência de carga em diferentes sistemas. Foi possível obter informações relevantes tais como: reversibilidade do processo de oxirredução; número de etapas do processo; e ainda determinar parâmetros cinéticos [38].

Já a obtenção de curvas de polarização de estado estacionário em janela de potencial de -0,4 a -0,9 V, a uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} puderam ser analisados com base em modelos teóricos da camada catalítica [33].

Em todos os experimentos eletroquímicos, o eletrólito foi uma solução de KOH a uma concentração $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, o contra-eletródo foi uma tela de Pt com alta área superficial e o eletródo de referência Hg/HgO, KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Hg/HgO).

Para o monitoramento da formação de H_2 foi empregado espectrometria de massas *online* com o experimento eletroquímico (OLEMS) [39,40]. Esta técnica permitiu o monitoramento da corrente faradáica, a natureza e a quantidade das espécies químicas gasosas ou voláteis geradas na interface eletródo/eletrólito. O equipamento de OLEMS é formado pela conexão de uma célula eletroquímica 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.

3.5 – Estudo de DRX *in situ* durante os ciclos de carga e descarga

A investigação por DRX *in situ* foi utilizada com o intuito de observar as transições de fase das ligas de hidreto metálico durante o período de carga e descarga, seja este processo por via eletroquímica ou por via química por meio da exposição a solução de boroidreto de sódio [41]. As amostras foram suportadas em papel de carbono e os dados de DRX foram coletados *in situ*, isto é, no ambiente eletroquímico na presença e na ausência de boroidreto em meio alcalino.

Os padrões de DRX foram coletados durante um ciclo de carga e descarga eletroquímica e também durante um período de carga de 2 h, sendo que esta carga foi realizada quimicamente pela exposição a uma solução de boroidreto de sódio $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, sendo esta seguida por uma descarga eletroquímica. A análise de DRX

in situ fornece informação sobre as mudanças na estrutura cristalina das ligas de hidreto metálico, bem como informações das mudanças do tamanho de suas células unitárias devido aos processos de hidretação/desidretação, possibilitando assim um entendimento das diferenças entre uma resposta dinâmica do catalisador e sua estabilidade em condições operacionais.

A Figura 3 mostra uma representação esquemática e duas fotografias da linha experimental (I11) usada para a aquisição dos dados na cidade de Oxford, durante o estágio de pesquisa no exterior, no complexo de pesquisa de Diamond [41].

Figura 3. Representação esquemática da linha I11 mostrando os principais componentes e suas distancias aproximadas da fonte de raios X [41].

FONTE: THOMPSON, S. P. 2009, p. 075107-2

A Figura 4 mostra as fotografias da célula de fluxo utilizada durante as medidas de DRX *in situ*. A conexão laranja, na Figura 4a, é por onde o eletrólito entra na célula, enquanto que a conexão branca é a saída. A conexão roxa permite a entrada do contra-eletródo (fio de Pt) e pela conexão azul insere-se o eletródo referência. O fio de ouro, na Figura 4b, é o contato para o eletródo de trabalho.

Figura 4. Fotografias da célula de fluxo para a realização das medidas de DRX *in situ*.

O fluxo de eletrólito mantido durante a aquisição de dados foi o suficiente para evitar a formação de bolhas durante as medidas o que poderia interferir nos resultados obtidos. Para preparar os eletrodos de trabalho, inicialmente foi considerada uma mistura contendo 70 mg de catalisador, 30 mg de carbono Vulcan XC-72R, 0,984 mL de água, 200 mL de isopropanol e 0,516 mL de Nafion (5 – 10 % de água). Em seguida esta mistura foi dispersa em ultrassom por 30 min e homogeneizada por 2 min em um ultrassom de ponta. Depois disso, 10 mg desta tinta foi pintada no papel de carbono e em seguida, o eletródo foi prensado por 5 min a 180°C.

Os experimentos eletroquímicos considerados foram: carga e descarga eletroquímica, no qual os eletrodos foram carregados durante 2 horas aplicando uma

corrente catódica (-1,0 mA) e depois deste período foi aplicada uma corrente anódica de descarga (1,0 mA). Outra etapa destas medidas foi o estudo do processo de carga química pela exposição à boroidreto de sódio $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ durante 2 horas, seguido pelo processo de descarga eletroquímica (1,0 mA) em KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Durante estes procedimentos, foi feita a aquisição de um difratograma a cada 20 segundos ($\lambda = 1.1269 \text{ \AA}$, energia entre 5 e 30 keV) [41], com o objetivo de mapear as mudanças estruturais ocorridas durante os processos de carga e descarga, seja este pela eletrólise da água ou pela exposição à íons boroidreto.

3.6 - Teste de concentração e temperatura

Nesta etapa foi utilizado papel de carbono (*Toray carbon paper*, 30% politetrafluoretileno) como eletrodo de trabalho, sobre o qual foi pintada uma camada que continha 5 mg de liga e 2 mg de carbono de alta área superficial, além de uma solução de Nafion 10%. A tinta utilizada por sua vez possuía 30 mg de carbono Vulcan, 70 mg de liga ($\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$), 516 μL de Nafion 10%, 984 μL de água e 200 μL de isopropanol. Esta mistura foi deixada em ultrassom por 30 min e em seguida por 2 min em um ultrassom de ponta para a completa homogeneização da tinta. Adicionada a liga sobre o *Toray paper*, o eletrodo foi prensado por 5 min a 180°C .

A célula utilizada para a realização destes experimentos foi uma meia célula de vidro convencional, sendo utilizado uma tela de platina de alta área superficial como contra-eletrodo e um eletrodo de Hg/HgO/OH^- como eletrodo de referência.

As razões entre concentração de eletrólito e boroidreto utilizadas foram: $[\text{BH}_4^-]/[\text{OH}^-] = 1:100, 1:10$ e $1:5$; e as temperaturas estudadas foram: 20, 30, 40, 50 e 60°C; sendo o aumento de temperatura limitado pelo aumento da hidrólise de boroidreto.

3.7 - Teste célula unitária

3.7.1 - Eletrodos

Os eletrodos de difusão de gás (EDGs) empregados em células a combustível apresentam elevada área superficial e alta taxa de difusão dos gases reagentes às partículas catalisadoras. Os EDGs são constituídos de um tecido de carbono sobre o qual são depositadas uma camada difusora e de uma camada catalítica onde ocorre o processo de conversão de energia química em elétrica.

A camada difusora é preparada de tal forma que possua regiões hidrofóbicas e hidrofílicas para facilitar a difusão dos gases e garantir uma boa umidificação do polímero condutor protônico, respectivamente. Sua preparação, bem estabelecida na literatura, utiliza como materiais pó de carbono (Vulcan -XC 72R, Cabot[®]), tecido de carbono (PWB-3, Stackpole[®]) e suspensão de politetrafluoretileno (PTFE - Teflon T-30, DuPont[®]) [42].

O tecido de carbono usado neste trabalho foi previamente tratado por aquecimento a 450°C em atmosfera ambiente e por 1h com solução de ácido nítrico 25 % v/v a 80°C para diminuir sua hidrofobicidade. Em seguida, uma suspensão

homogênea composta de 15% de PTFE e 85% de pó de carbono foram floclados ajustando-se o pH da solução para próximo de 3 com uma solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . A suspensão homogênea foi filtrada à vácuo em ambas as faces do tecido de carbono, previamente tratado, num total de 3 mg cm^{-2} de tecido de carbono. Este compósito foi seco sob vácuo em temperatura ambiente, tratado a 280°C por 30 min, para remover o agente dispersante (Triton X-100) contido na solução de Teflon e, finalmente, sinterizado a 330°C por 30 min.

3.7.1.1 - Cátodo

Para os estudos em célula unitária foi utilizado Pt Etek (contendo 20% do material em carbono) como eletrocatalisador para a redução de oxigênio. Foi preparada uma tinta que continha em sua composição 9,3 mg de Pt/C 20% (2,2 g de Pt por cm^{-2}), 92 μL de Nafion 6% e 2 mL de isopropanol. Esta tinta foi adicionada à camada difusora e em seguida o sistema foi deixado no forno a 80°C por 1 h. Feito isso, o eletrodo foi prensado a 125°C e 5 ton por 2 minutos [42].

3.7.1.2 - Ânodo

Já para a produção do ânodo foi utilizado o mesmo procedimento, porém com 120 mg da liga estudada e 216 μL de Nafion 6%.

3.7.2 - Eletrólito e membrana trocadora de prótons

O eletrólito usado para a realização das medidas eletroquímicas foi uma solução de KOH $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NaBH_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, possibilitando elevada condutividade e alimentação à célula. Já as membranas utilizadas foram a de Nafion 115 e Nafion 212, uma vez que são conhecidas pela alta resistência mecânica e química, bem como sua condutância de espécies protonadas.

3.7.3 – Célula Unitária

Foram utilizados dois *setups* diferentes para a confecção da célula unitária DBFC/MH com eletrólito alcalino, uma vez que os problemas encontrados foram muitos, principalmente os relacionados a vazamentos de eletrólito. O primeiro *setup* possuía o contato elétrico feito com duas placas de grafite e nestas placas foram confeccionados canalículos por onde o eletrólito circulava no anodo. Já na região do cátodo havia um fluxo contínuo de oxigênio umidificado. Externamente e de forma justaposta às placas de grafite foram utilizadas placas de alumínio que eram responsáveis tanto pelo empacotamento como pelo contato elétrico e pelo aquecimento do sistema como um todo. Este *setup* é representado pela Figura 5.

Figura 5: Fotografia da célula alcalina unitária.

Fonte: Autoria própria.

Devido a problemas com vazamentos de eletrólito extremamente corrosivo ($\text{KOH } 6,0 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaBH}_4$) e possível aumento de pressão no interior da célula, esta célula foi substituída por um segundo *setup*, o qual se baseou em uma célula feita em acrílico e com um contato elétrico feito de titânio que por sua vez é inativo para a reação de oxidação de boroidreto.

As medidas de cronopotenciometria e de curvas de polarização foram feitas em diferentes temperaturas, sendo estas variadas de 25 a 60°C, sendo 60°C a temperatura ideal da célula, na qual se obtém mais elevada densidade de corrente e a taxa de hidrólise não é muito pronunciada.

4 – Resultados e discussão

Esta seção foi dividida em quatro partes, sendo que as duas primeiras representam trabalhos publicados em periódicos internacionais [43, 44], a terceira um trabalho submetido (aceito – ChemistrySelect – Março 2016) e a última, um trabalho relatando a parte aplicada deste doutorado. Na primeira parte são apresentados os resultados obtidos para as ligas $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ com e sem Pt, $\text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22}$ e $\text{LaNi}_{4,78}\text{Mn}_{0,22}$ frente às reações de oxidação de hidrogênio e boroidreto. Na segunda parte, buscou-se investigar as influências da composição das ligas e da deposição de metais nobres frente à reação de oxidação de íons boroidreto, sendo que as ligas utilizadas foram $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ e $\text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22}$, com e sem Pt, Pd e Au depositados. Já na terceira etapa visou-se o entendimento das mudanças estruturais da liga $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$, com e sem Pt, durante os períodos de carga e descarga eletroquímica. Estas duas últimas partes foram realizadas durante um estágio de pesquisa no exterior, na Universidade de Southampton, sob a orientação da professora Dr. Andrea E. Russell.

Por fim, na quarta parte visou-se a obtenção de um sistema que apresentasse características de uma célula a combustível DBFC, juntamente com as de um eletrodo MH da bateria Ni/MH, possibilitando assim uma sobrevida para o dispositivo.

4.1 – Investigação da reação de oxidação de hidrogênio e boroidreto em ligas de hidreto

Nesta parte do trabalho foi investigada a atividade da liga $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$, com e sem o depósito de Pt, como eletrocatalisador para a reação de oxidação de boroidreto e hidrogênio, em meio alcalino, em eletrodos convencionais e de camada fina. Além disso, nesta seção os resultados obtidos para as ligas $\text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22}$ e $\text{LaNi}_{4,78}\text{Mn}_{0,22}$ foram usados para comparação. Os processos de hidretação das ligas pela exposição ao hidrogênio e à íons boroidreto foram especificamente tratados com o objetivo de entender o comportamento dos materiais em diferentes meios e configurações de eletrodo.

4.1.1 – Caracterização dos eletrodos

As análises de EDS, conduzidas em um microscópio eletrônico de varredura, foram utilizadas para investigar a composição metálica das ligas e os resultados confirmaram, dentro dos erros experimentais intrínsecos da técnica, todas as composições nominais como mostrado nas fórmulas das ligas de hidreto metálico. Porém, não foi possível detectar a presença da Pt na amostra devido à significativa sobreposição dos picos característicos da Pt com os dos demais elementos presentes. As Figuras 6A e 6B mostram imagens de MET para $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ com Pt depositada. Os resultados evidenciaram que o tamanho das partículas está na faixa micrométrica (Fig. 6A) e que estas apresentam uma organização randômica

configurando uma estrutura policristalina (Fig. 6B). Neste caso, também não foi possível evidenciar a presença de Pt na amostra.

Figura 6. Imagens de MET para $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ com Pt, 200kV.

Fonte: Autoria própria.

Estudos por difração de raios X foram utilizados para confirmar a estrutura da célula unitária e determinar a eficiência do processo de troca galvânica para as ligas de hidreto metálico, sendo os resultados mostrados na Figura 7. Os difratogramas obtidos evidenciaram a estrutura hexagonal do tipo CaCu_5 [33], sem formação de fases segregadas, denotando claramente a formação das ligas. Para a amostra que contém Pt em sua composição não foi possível observar os picos característicos para estrutura cúbica de face centrada (cfc) da Pt, evidenciando que a quantidade de Pt na superfície da amostra é bastante reduzida. Porém, foram observados picos característicos do plano (220) para Pt determinados por refinamento (Método Rietveld) e de óxido de Ni e La na região entre 2θ igual a 50 e 60°.

Figura 7. Difratogramas das ligas de hidreto metálico com e sem Pt depositada. As linhas tracejadas representam a posição dos picos relativos a estrutura cfc da Pt.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 8 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos usando eletrodo de camada fina porosa (TPC) em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH, para a liga $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}$ com e sem platina. É possível observar que houve um aumento dos valores de corrente em potenciais mais negativos para a amostra com Pt, o que demonstra um aumento da atividade eletrocatalítica para o processo de produção/oxidação de hidrogênio promovido pela presença da Pt [34]. Esse resultado mostra claramente a presença da Pt no eletrodo decorrente da troca de átomos de Ni/Cu localizados na superfície da liga. A presença do metal nobre somente pode ser detectada por este estudo uma vez que a técnica de voltametria cíclica é conhecidamente muito sensível em relação às propriedades superficiais.

Figura 8. Voltamogramas cíclicos para os eletrodos TPC formados por $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ com e sem Pt em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Fonte: Autoria própria.

4.1.2 – Reação de oxidação de hidrogênio

A Figura 9 mostra as curvas de polarização obtidas em diferentes velocidades de rotação do eletrodo do tipo TPC, para a liga $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ com Pt em eletrólito saturado com hidrogênio (Figura 9a) e para o eletrodo a 1600 rpm para diferentes tempos de exposição ao hidrogênio (Figura 9b). A Figura 9a mostra que houve um aumento da corrente limite difusional ($E > -0,7 \text{ V}$) com o aumento da velocidade de rotação do eletrodo, confirmando que o processo de oxidação de hidrogênio nestes potenciais é controlado pela difusão do hidrogênio molecular até a superfície do eletrodo. Entretanto, para $E < -0,75 \text{ V}$ o comportamento do eletrodo foi muito diferente

do esperado para a região de controle misto por ativação/difusão, devido a um decréscimo da corrente mista com o aumento da velocidade de rotação do eletrodo. Este fato está provavelmente relacionado com a oxidação do hidrogênio que se encontra preso na camada porosa do eletrodo, principalmente aqueles que são gerados pelo processo catódico para $E < -0,92$ V, resultando em valores de correntes de oxidação maiores para menores velocidades rotacionais, devido ao maior tempo de residência do gás dentro da camada.

Figura 9. Reação de oxidação de hidrogênio em $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ com Pt, em eletrodo TPC. Solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com hidrogênio, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Fonte: Autoria própria.

As curvas de polarização a 1600 rpm para o mesmo eletrodo, previamente exposto ao hidrogênio por diferentes intervalos de tempo, são mostradas na Figura 9b. É observado que a variação das correntes limites de oxidação é desprezível para diferentes tempos de exposição. Além disso, não se notam grandes diferenças para $E < -0,750$ V, indicando que não há mudança no nível de hidretação em função do tempo de exposição ao hidrogênio.

Com os resultados acima descritos foi possível observar que a presença da Pt foi responsável pela ocorrência desse fenômeno, uma vez que para os materiais sem Pt em sua composição a corrente relacionada com a oxidação de hidrogênio molecular não é notada. Portanto, esses resultados confirmaram que há a necessidade de platina para que ocorra a oxidação de hidrogênio molecular.

Nos experimentos já mencionados, a possibilidade de hidretação promovida pela exposição ao hidrogênio, não pode ser desconsiderada, mas o processo não foi confirmado por estes resultados.

4.1.3 – Oxidação de hidreto em eletrodos do tipo FLAG

As curvas de potencial do eletrodo em função da capacidade de descarga para a oxidação galvanostática de hidrogênio atômico em eletrodos do tipo FLAG formados por $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ com e sem Pt, previamente expostos a hidrogênio gasoso por 2 h, são mostradas na Figura 10a. A escala no eixo x foi convertida para capacidade de descarga (mAh g^{-1}), por meio da multiplicação do tempo de descarga (h) pela corrente de descarga (mA), seguido pela divisão do resultado pela quantidade de material utilizada para a confecção do eletrodo (g). Já a Figura 10b representa as curvas de polarização (E (V) vs i (mA g^{-1})) obtidas para as mesmas amostras.

Os resultados na Figura 10a mostram a esperada tendência em se atingir um mesmo máximo de capacidade de descarga para três valores diferentes de corrente de descarga. Esse valor (25 mAh g^{-1}) é, de fato, apenas aproximadamente 10% do obtido para o processo de descarga por eletrólise (ver mais adiante).

Figura 10. Curvas de capacidade de descarga para $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ com e sem Pt para a oxidação de hidreto em eletrodos do tipo FLAG. Eletrodos previamente expostos à hidrogênio gasoso por 2h.

Fonte: Autoria própria.

Os resultados na Figura 10b mostram, para ambas as amostras em baixas correntes de descarga, um comportamento aproximadamente linear com inclinação dependente da composição da liga, evidenciando que atividade catalítica para a reação de oxidação de hidreto é maior para o eletrodo com Pt. Para maiores sobrepotenciais, há uma tendência de se alcançar os valores de correntes limite, provavelmente associadas à polarização do eletrodo causada pela limitação difusional do hidrogênio atômico no interior da estrutura da liga. Entretanto, em potenciais menos negativos ($E > -0,9$ V) a liga $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ com Pt pode alcançar um valor de corrente de descarga muito maior (400 mA g⁻¹) quando comparado com a mesma liga sem Pt, indicando uma maior cinética de difusão para o material com Pt.

4.1.4 – Reação de oxidação de boroidreto

Experimentos de espectrometria de massa eletroquímica diferencial *online* foram conduzidos inicialmente com intuito de monitorar a formação de hidrogênio devido ao processo de hidrólise do boroidreto de sódio durante a sua exposição às ligas de hidreto metálico em potencial de circuito aberto. O passo seguinte foi monitorar a formação de hidrogênio no curso da reação de oxidação de boroidreto. Esses experimentos foram conduzidos em KOH 1,0 mol L⁻¹ contendo 0,01 mol L⁻¹ de NaBH₄ para LaNi_{4,7}Sn_{0,2}Cu_{0,1}, com e sem Pt, LaNi_{4,78}Al_{0,22} e LaNi_{4,78}Mn_{0,22}, sendo os resultados apresentados nas Figuras 11 e 12. Na Figura 12, os quadros situados na parte superior identificados pela letra “a” representam as correntes de oxidação do boroidreto, enquanto os situados abaixo e identificados pela letra “b” representam as correntes de ionização medidas pelo espectrômetro de massas, correspondente a m/z = 2, que é proporcional à velocidade de formação de hidrogênio.

Figura 11. Detecção de hidrogênio em circuito aberto para LaNi_{4,7}Sn_{0,2}Cu_{0,1} com e sem Pt, LaNi_{4,78}Mn_{0,22} e LaNi_{4,78}Al_{0,22} na presença boroidreto 0,01 mol L⁻¹.

Fonte: Autoria própria.

Figura 12. Medidas de OLEMS para $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ com e sem Pt, $\text{LaNi}_{4,78}\text{Mn}_{0,22}$ e $\text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22}$ na presença de boroidreto $0,01 \text{ mol L}^{-1}$: (a) Resposta voltamétrica, (b) Resposta espectrométrica para detecção de H_2 .

Fonte: Autoria própria.

Os resultados mostrados na Figura 11 claramente indicam que em circuito aberto há formação de hidrogênio para todos os eletrocatalisadores, sendo que os valores seguem a tendência: $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}\text{-Pt} > \text{LaNi}_{4,78}\text{Mn}_{0,22} > \text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22} > \text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$. Isto demonstra que para todas as amostras ocorre a hidrólise de boroidreto, sendo que para $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}\text{-Pt}$ e $\text{LaNi}_{4,78}\text{Mn}_{0,22}$ este processo é mais significativo. Por outro lado, a Figura 12 mostra para todos os casos, exceto para $\text{LaNi}_{4,78}\text{Mn}_{0,22}$, que a produção de hidrogênio cessa assim que o potencial é aplicado nos eletrodos. Entretanto, quando o potencial é varrido para valores menos negativos, a evolução de hidrogênio permanece inativa para $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}\text{-Pt}$ e $\text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22}$,

ao mesmo tempo em que é possível observar a ocorrência da reação de oxidação de boroidreto.

No caso da liga $\text{LaNi}_{4,78}\text{Mn}_{0,22}$, a diferença de comportamento está no fato de que para este material foi possível observar uma diminuição da formação de hidrogênio com a aumento do potencial, o que indica a redução do processo de hidrólise, porém este processo não cessa ao longo do curso da BOR. Já para $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$, os resultados somente evidenciaram a formação de hidrogênio durante o curso da BOR, mostrando que a formação de hidrogênio pode estar relacionada com a oxidação dos íons boroidreto.

A Figura 13 mostra as curvas de polarização para as ligas $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ com e sem Pt e para $\text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22}$ em eletrodos do tipo TPC quando boroidreto estava presente em solução. O limite superior de potencial não excedeu -400 mV, para evitar que as ligas de hidreto metálico fossem oxidadas.

Figura 13. Curvas de polarização para as ligas $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ com e sem Pt e para $\text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22}$ em eletrodos do tipo TPC em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NaBH_4 em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ KOH, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 13a mostra, em baixos potenciais, que não há influência da velocidade rotação do eletrodo nos resultados de polarização, o que significa que o processo associado à oxidação não é controlado por transporte de massa na solução. O aumento do potencial para a amostra com Pt leva a alguns efeitos relacionados com a rotação do eletrodo, o que não ocorre para a liga sem o metal nobre. Esses resultados evidenciam que para baixos sobrepotenciais para as ligas $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ e $\text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22}$ as correntes anódicas são relacionadas exclusivamente com a oxidação de hidrogênio atômico oriundo do interior da liga, que obviamente não é afetada pela velocidade de rotação do eletrodo. Já para a amostra que contém Pt em sua composição, é observada a oxidação direta dos íons boroidreto evidenciada pelo aumento da corrente com o aumento do potencial do eletrodo.

Já a Figura 13b mostra que a magnitude das correntes de oxidação em baixos sobrepotenciais é fortemente dependente da composição da liga de hidreto metálico, sendo que a liga $\text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22}$ apresentou os maiores valores. Esse fato pode estar relacionado com a ocorrência do processo de hidrólise de boroidreto em larga escala para esta composição, produzindo uma grande quantidade de hidrogênio e promovendo uma maior inserção de hidrogênio atômico na liga.

Foram também realizados experimentos de capacidade de descarga em eletrodos do tipo FLAG na presença de boroidreto, da mesma forma que na presença de hidrogênio gasoso (Fig. 10). As Figuras 14a e 14b representam as curvas galvanostáticas de descarga para a liga $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ com e sem Pt, previamente expostas por 2h a boroidreto em diferentes concentrações; na presença de boroidreto em solução e também para os eletrodos previamente carregados (hidretados) eletroquimicamente.

Figura 14. Curvas de capacidade de descarga ($0,2 \text{ mA g}^{-1}$) para $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ (a) sem e (b) com Pt. Três situações foram consideradas: eletrodos previamente expostos por 2 h a NaBH_4 , testados na ausência de NaBH_4 ; eletrodo previamente carregado por eletrólise em $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mA por 2 h , testado na ausência de NaBH_4 ; eletrodo sem tratamento prévio testado na presença de $\text{NaBH}_4 \text{ } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: Autoria própria.

Assim como na Figura 8a, a escala de tempo para o eixo x foi convertida para capacidade de descarga pela multiplicação do tempo e pela corrente de descarga seguida por divisão pela massa de liga utilizada na confecção do eletrodo.

Para $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ sem Pt foi observado que os potenciais de início da reação para os eletrodos previamente expostos à boroidreto de sódio são similares aos obtidos quando a liga foi carregada pelo processo de eletrólise, como mostrado na Figura 14a. Além disso, deve ser notado que com o aumento da concentração de boroidreto, o potencial do eletrodo no decorrer do processo de descarga e o valor máximo de capacidade de descarga se aproximaram dos valores obtidos pelo processo de eletrólise. Esses resultados indicam que a liga foi capaz de carregar quando exposta, durante 2 h , à solução de boroidreto de sódio, confirmando a ocorrência da reação de hidrólise do boroidreto (reação (5)). Quando boroidreto de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ estava presente no eletrólito o processo de descarga se estendeu

até que houvesse o decréscimo da concentração de íons boroidreto em solução, confirmando que não deve haver oxidação direta de boroidreto na ausência de platina. Esses resultados corroboram os mostrados nas Figuras 13 e 14 e indicam que há uma contínua hidretação da liga durante o processo de descarga.

Para $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}\text{-Pt}$, previamente carregada em solução de boroidreto (Figura 14b), o comportamento foi similar ao obtido para a mesma liga sem Pt, entretanto, quando boroidreto $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ estava presente no eletrólito, o potencial de início de reação foi maior, evidenciando que vários processos ocorrem de maneira paralela, como a oxidação de hidreto, a oxidação de hidrogênio molecular e a oxidação direta de boroidreto, como mostrado anteriormente na Figura 13a.

A Figura 15a compara o comportamento das curvas de polarização em eletrodos do tipo FLAG para $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ sem Pt na presença e na ausência de boroidreto em duas concentrações distintas. Os resultados correspondentes para a liga com Pt são mostrados na Figura 15b. No caso da liga sem Pt, os resultados mostram que com a presença de boroidreto o potencial de início da reação é maior que na ausência do reagente, o que pode estar relacionado com a maior concentração de hidrogênio atômico na superfície da liga, devido ao contínuo processo de hidrólise do boroidreto. Um fenômeno similar foi observado para os eletrodos com a liga com Pt. Os valores de corrente de oxidação alcançaram valores maiores que no caso anterior, tanto na presença quanto na ausência de boroidreto, o que foi atribuído ao aumento do processo de hidretação da liga e da ocorrência da BOR, respectivamente.

Figure 15. Curvas de polarização para eletrodos do tipo FLAG para $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}$ com e sem Pt, na presença de boroidreto de sódio no eletrólito; e para as ligas previamente expostas por 2 h à boroidreto de sódio.

Fonte: Autoria própria.

Como no caso dos eletrodos do tipo TPC, foi possível observar que o comportamento da polarização dos eletrodos do tipo FLAG também se aproxima de um comportamento linear, tanto na presença quanto na ausência de boroidreto. Este comportamento da polarização é frequentemente observado para eletrodos formados por ligas de hidreto metálico [28] uma vez que este processo depende da difusão do hidrogênio atômico na estrutura cristalina dos materiais. Em elevados sobrepotenciais, particularmente para o caso da liga com Pt, houve uma tendência de se alcançar valores de corrente limite para este processo, o que pode estar associado a polarização causada pela difusão limitada de hidrogênio atômico no interior da liga e/ou pela difusão de espécies associadas ao transporte de íons BH_4^- na solução.

4.1.5 – Reações e mecanismos

Os experimentos nos quais o eletrodo foi carregado pela imersão em solução de boroidreto mostraram que o potencial de início do processo de oxidação é próximo ao potencial da reação de oxidação de hidreto metálico, indicando que durante o tempo de carga (2h), boroidreto é hidrolisado e o hidrogênio produzido é estocado na forma de hidrogênio atômico ou evoluído na forma de gás, como mostrado pelas reações:

Para as ligas $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ com Pt, $\text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22}$ e $\text{LaNi}_{4,78}\text{Mn}_{0,22}$, a velocidade da reação de hidrólise (reação (8)) é maior que a velocidade da reação de absorção de hidrogênio atômico (reação (9)) e assim também ocorre a evolução de hidrogênio (reação (10)). Já a liga sem Pt mostrou-se menos ativa para a hidrólise de boroidreto, apresentando uma baixa taxa de evolução de hidrogênio, mas por outro lado, apresentou uma maior carga de hidrogênio atômico.

Os experimentos de OLEMS confirmaram que a liga $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ apresenta a menor taxa de hidrólise, porém durante o curso da BOR em elevados sobrepotenciais, há a ocorrência da oxidação parcial de boroidreto, como já anteriormente proposto [20]:

Comparando os resultados na ausência e na presença de Pt, pode ser notado que na ausência de Pt, há uma maior detecção de hidrogênio (Figura 11) durante a BOR ($E > \sim 0,7$ V) simplesmente porque estas ligas são inativas para a reação oxidação de hidrogênio molecular. Na presença de Pt, o hidrogênio formado deve ser prontamente oxidado e assim uma quantidade muito pequena é detectada pelo espectrômetro de massa.

4.2 – Efeitos da deposição de Pt, Pd e Au nas ligas $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ e $\text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22}$

Esta etapa envolveu a investigação do processo de reação de oxidação de boridreto de sódio em meio alcalino para as ligas $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ e $\text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22}$ com e sem Pt, Pd e Au depositados. Para esta investigação fez-se uso da técnica de OLEMS, assim como na primeira parte descrita acima. Essas composições de liga foram escolhidas por terem sido reportadas como bons eletrocatalisadores para a reação de oxidação de boridreto e também, pelos seus processos envolvendo, diretamente ou eventualmente, a hidretação das ligas [43, 44]. A liga com alumínio apresentou uma capacidade de descarga maior quando comparada com a liga com cobre, entretanto o processo de eletrólise foi mais pronunciado. A deposição dos metais nobres foi feita com a tentativa de modular a influência no processo de hidrólise ou a contribuição da oxidação do hidrogênio gasoso envolvido.

Alguns dos dados já apresentados na seção anterior para a liga $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ com e sem Pt serão reapresentados aqui para facilitar uma análise

conjunta dos resultados. Esta etapa do trabalho foi desenvolvida em parceria com a Prof. Dr. Andrea E. Russell durante estagio de pesquisa no exterior na Universidade de Southampton, UK.

4.2.1 – Caracterização físico-composicional

Os resultados obtidos pela análise de EDS confirmaram, dentro dos erros experimentais, a composição das ligas de hidreto metálico, dadas pelas fórmulas representadas acima. Entretanto, assim como nos casos da seção anterior, os metais nobres depositados (Pt, Pd e Au) não puderam ser detectados devido a sobreposição com picos característicos relativos aos demais elementos que estão em uma quantidade muito maior.

A Figura 16 mostra os difratogramas obtidos para as ligas com diferentes composições, $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ e $\text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22}$, com e sem Pt, Pd e Au depositados. Os resultados mostram claramente a formação das ligas de hidreto metálico de interesse, o que pode ser confirmado pelos picos correspondentes a uma estrutura do tipo CaCu_5 , característica para esse tipo de material [33], e além disso, confirmam que não houve segregação de fase. Assim como na seção anterior, não foi possível identificar os picos característicos para as estruturas cfc da Pt, Pd e do Au, evidenciando, como esperado, que as quantidades destes metais são pequenas. Porém, foram observados picos relativos ao plano (220) da Pt, bem como, picos relacionados a formação de óxidos de Ni ou La.

Figura 16. Difratogramas para as ligas de hidreto metálico com e sem Pt, Pd e Au depositados. As linhas tracejadas estão localizadas nos pontos característicos para os picos cfc da Pt, Pd e do Au.

Fonte: Autoria própria.

Foram feitas imagens de microscopia de transmissão para as amostras LaNi_{4.78}Al_{0.22} – Pd (Figura 17a) e LaNi_{4.78}Al_{0.22} – Au (Figura 17b). Por esses resultados foi possível observar que para ambas as composições houve a formação de cristalitos individuais, apresentados pelos planos de átomos que variaram quanto à direção cristalográfica, evidenciando uma estrutura policristalina, estrutura essa característica para esse tipo de liga, o que era de se esperar, uma vez que a técnica de fusão a arco utilizada neste trabalho leva a formação de estruturas policristalinas, devido fusão localizada [33].

Figura 17. TEM para as ligas $\text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22} - \text{Pd}$ (a) e $\text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22} - \text{Au}$ (b).

Fonte: Autoria própria.

Foram feitos estudos de análise elementar (ICP-MS) com o intuito de se identificar a quantidade de metais nobres presentes em cada amostra, sendo os resultados desta análise mostrados na Tabela 1. Esses resultados indicam que a deposição pelo método de troca galvânica levou a uma carga pequena (entre 0,1 e 0,3% m/m) de metais nobres, atingindo o propósito de apenas inserir estes metais na superfície das partículas das ligas sem a alteração de suas composições.

Portanto, nos eletrodos do tipo TPC utilizados como eletrodo de trabalho, nos estudos aqui considerados, a quantidade de cada metal nobre está em torno 9 a 25 $\mu\text{g cm}^{-2}$, uma vez que a massa de liga utilizada para cobrir a área geométrica ativa de 0,196 cm^2 foi de 1,5 mg.

Tabela 1 – Resultados de análise elementar das amostras (m %) – ICP – MS.

Amostras	Elementos	Composição (m %)
LaNi _{4,7} Sn _{0,2} Cu _{0,1} – Pt	Pt	0,14
LaNi _{4,7} Sn _{0,2} Cu _{0,1} – Pd	Pd	0,34
LaNi _{4,7} Sn _{0,2} Cu _{0,1} – Au	Au	0,12
LaNi _{4,78} Al _{0,22} – Pt	Pt	0,16
LaNi _{4,78} Al _{0,22} – Pd	Pd	0,30
LaNi _{4,78} Al _{0,22} – Au	Au	0,33

Fonte: Autoria própria.

Com o objetivo de determinar as propriedades estruturais do substrato e obter informações sobre o estado de oxidação da Pt na liga através do estado de vibração da ligação Pt-M, medidas de DRIFTS foram conduzidas para a amostra LaNi_{4,7}Sn_{0,2}Cu_{0,1} – Pt. O equipamento de DRIFTS estava acoplado a um espectrômetro de massas o qual fornecia informação de quando a cúpula, que continha o porta amostra, estava completamente cheia com He ou CO durante as medidas.

A amostra foi mantida em uma célula de fluxo gasoso, na qual era possível manter um fluxo de He, CO ou H₂. Antes das medidas as amostras foram tratadas em hidrogênio durante uma hora a 250°C para reduzir a superfície oxidada. Depois disso, foi passado He para remover as espécies formadas. A próxima etapa foi a inserção de CO no sistema para observar a interação entre CO e Pt (platina está localizada na superfície da liga de hidreto metálico). Os resultados de DRIFTS são mostrados na Figura 18.

Figura 18. Resultados de DRIFTS para $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1} - \text{Pt}$ na presença de CO.

Os resultados mostram uma banda em 2070 cm^{-1} relacionada com CO linearmente ligado a superfície exposta da platina [45], enquanto as outras duas bandas (2117 e 2173 cm^{-1}) representam a presença de CO na cúpula experimental. Esses resultados demonstraram, como esperado, que a Pt está presente na forma metálica [45], na superfície da liga de hidreto metálico.

Outra análise considerada no estudo da influência da presença dos metais nobres na superfície das ligas foi a análise de BET, na qual foi analisada a área superficial dos catalisadores. Os resultados desta análise são mostrados na tabela 2. Nestes experimentos foram utilizados mais de um grama de material com o intuito de minimizar os erros associados à medida, uma vez que essa técnica é conhecida por sua baixa sensibilidade para materiais com baixa área superficial. A correção por espaço livre também foi considerada para minimizar estes erros.

Antes de cada medida, as amostras eram aquecidas a 150°C em atmosfera de nitrogênio para remover todas as espécies gasosas presentes no porta amostra e na

superfície do catalisador. Esta temperatura foi mantida por pelo menos uma hora para cada amostra

Tabela 2 - Resultados de BET para as ligas de hidreto metálico

Amostra	Área superficial cm²/g
LaNi _{4.7} Sn _{0.2} Cu _{0.1}	20.93
LaNi _{4.7} Sn _{0.2} Cu _{0.1} – Pt	22.41
LaNi _{4.7} Sn _{0.2} Cu _{0.1} – Pd	22.39
LaNi _{4.7} Sn _{0.2} Cu _{0.1} – Au	21.32
LaNi _{4.78} Al _{0.22}	20.03
LaNi _{4.78} Al _{0.22} – Pt	21.16
LaNi _{4.78} Al _{0.22} – Pd	21.78
LaNi _{4.78} Al _{0.22} – Au	20.38

Como esperado para este tipo de material, os valores de área superficial obtidos foram baixos quando comparados com materiais nanoestruturados; entretanto foi possível observar uma ligeira diferença nos valores de área quando os metais nobres estavam presentes na superfície dos catalisadores. No caso das amostras com ouro as mudanças nos valores de área não foram significativas para as duas composições de liga base (LaNi_{4.7}Sn_{0.2}Cu_{0.1} e LaNi_{4.78}Al_{0.22}).

Ainda com o intuito de evidenciar e comprovar a participação dos metais nobres na modificação estrutural das ligas, foram obtidos voltamogramas cíclicos, utilizando eletrodos do tipo TPC em KOH 1,0 mol L⁻¹ para LaNi_{4.7}Sn_{0.2}Cu_{0.1} com e sem a deposição de metais nobres, como mostrado na Figura 19.

Figura 19. Voltamogramas cíclicos para os eletrodos do tipo TPC formados por $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ com e sem Pt, Pd e Au, em $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Fonte: Autoria própria.

É observado um aumento de corrente na região de potenciais mais negativos nos voltamogramas cíclicos para os eletrodos contendo Pt e Pd depositados, demonstrando um aumento da atividade catalítica para produção/oxidação do hidrogênio absorvido, o que por sua vez, confirma a presença desses metais nobres na estrutura da liga [34].

Por outro lado, para a liga que contém Au em sua composição não houve grandes mudanças em relação às correntes para produção/oxidação do hidrogênio absorvido, o que é esperado diante da inatividade do Au metálico nesta região de potenciais. Como conclusão, destaca-se que esses resultados mostraram claramente a presença dos metais nobres na superfície das partículas, entretanto não forneceram informação sobre a área ativa dos metais nobres depositados.

4.2.2 – Reação de oxidação de boroidreto

Os resultados de polarização para os eletrodos de disco rotatório do tipo TPC, formados por $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ e $\text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22}$ com e sem Pt, Pd e Au, quando íons boroidreto estavam presentes no eletrólito, são apresentados na Figura 18. Nesses experimentos foram evitados potenciais maiores que -0,4 V, com o intuito de se evitar a oxidação eletroquímica das ligas de hidreto metálico.

Particularmente para as ligas sem Pt, Pd e Au, os picos de correntes de oxidação que apareceram neste intervalo de potencial mostram que a reação não é controlada por transporte de massa relacionado com a presença de boroidreto em solução, e assim os valores de corrente não dependem da velocidade de rotação do eletrodo, como mostrado na Figura 20 para ambas as ligas. Este comportamento foi atribuído à ocorrência da reação de oxidação de hidreto metálico, cuja formação é promovida pela hidrólise dos íons boroidreto [43].

Já na presença dos metais nobres, foi possível observar também a oxidação direta de íons boroidreto pelo aumento dos valores de corrente nos potenciais mais positivos e seu aumento com a velocidade de rotação do eletrodo, como observado na Figura 20a para $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ - Pt e na Figura 20b para $\text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22}$ – Pd. Além disso, os resultados indicam que as magnitudes das correntes de oxidação de hidreto são fortemente dependentes da composição da liga de hidreto metálico, o que pode ser uma consequência da extensão da ocorrência da reação de hidrólise de boroidreto produzindo hidrogênio, ou mais provavelmente, da velocidade do processo de hidretação, levando a pequenas concentrações de hidrogênio atômico no interior da estrutura da liga depois da deposição do metal nobre.

Figura 20. Curvas de polarização em KOH 1,0 mol L⁻¹ com NaBH₄ 0,01 mol L⁻¹ para eletrodos TPC: (A) LaNi_{4,7}Sn_{0,2}Cu_{0,1} com e sem Pt, Pd e Au; (B) LaNi_{4,78}Al_{0,22} com e sem Pt, Pd e Au; $\omega = 1600$ rpm; $v = 5$ mV s⁻¹.

Fonte: Autoria própria.

Além dos estudos feitos em eletrodos do tipo TPC, foram feitos estudos de OLEMS para a detecção do hidrogênio formado em circuito aberto (OCP) quando íons BH₄⁻ foram adicionados a solução entre $t = 100$ - 200 s (Figura 21) para os vários materiais investigados.

Figura 21. Respostas de espectrometria de massa para a detecção H_2 para $LaNi_{4,7}Sn_{0,2}Cu_{0,1}$ e $LaNi_{4,78}Al_{0,22}$ com e sem Pt, Pd e Au, na presença de boroidreto $0,01\text{ mol L}^{-1}$, com eletrodo em OCP.

Fonte: Autoria própria.

Os resultados mostram para todos os casos que ocorre a formação de hidrogênio assim que o boroidreto é adicionado à solução, entretanto, para $LaNi_{4,7}Sn_{0,2}Cu_{0,1}$ com e sem Au, a evolução de hidrogênio foi bem menos significativa. Deve ser notado no outro extremo, para as ligas $LaNi_{4,78}Al_{0,22}$ com e sem Au, que o sinal do MS foi muito mais elevado quando comparado ao caso anterior. Todos esses resultados foram conduzidos em potencial de circuito aberto e evidenciaram claramente a ocorrência da hidrólise de íons BH_4^- , sendo difícil, para as ligas com alumínio, separar o efeito do metal nobre na evolução de hidrogênio. No caso das ligas contendo Au, foi observado por ICP-MS que a quantidade de ouro foi bem diferente nas duas composições utilizadas, o que pode ter levado a obtenção de maiores taxas de hidrólise para a liga $LaNi_{4,78}Al_{0,22}$.

Os resultados obtidos quando foi aplicado potencial nos eletrodos podem ser observados na Figura 22. Nesta Figura, a parte denominada “a” representa a resposta eletroquímica para as correntes de oxidação de boroidreto, enquanto que a parte denominada “b” representa as correntes de ionização medidas pelo detector MS, correspondente à razão $m/z = 2$. Conforme já mencionado, para $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ (Fig. 22A) é possível observar que houve a formação de hidrogênio durante o curso da BOR, nos potenciais menos negativos nos quais as correntes estão relacionadas com o processo de oxidação de boroidreto. Isto indica a ocorrência da oxidação parcial de íons boroidreto (reação (5)), como já mencionado anteriormente e também proposto para catalisadores à base de níquel [20].

Para $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ com Pt ou Au, foi possível observar que a evolução de hidrogênio cessa assim que o circuito elétrico é fechado e os valores inferiores de potencial foram aplicados. Além disso, mesmo quando o potencial dos eletrodos foi varrido para valores menos negativos a evolução de hidrogênio permaneceu inativa. A causa para esses efeitos pode ser diferente para ambas as ligas: no caso da liga com ouro isso deve estar relacionado com a menor taxa de hidrólise de íons boroidreto, enquanto que na presença de platina, o fenômeno deve estar relacionado com a capacidade da platina em oxidar o hidrogênio gerado na hidrólise.

Figura 22. Medidas de OLEMS para $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ com e sem Pt, Pd e Au na presença de boroidreto $0,01 \text{ mol L}^{-1}$: (a) resposta voltamétrica, (b) resposta espectrométrica para a detecção de H_2 .

Fonte: Autoria própria.

Quando Pd está presente, os resultados de OLEMS mostraram que a produção de hidrogênio diminui com o aumento do potencial da varredura direta, enquanto que no outro sentido da varredura, a evolução de hidrogênio permaneceu inativa. Esses resultados sugerem que houve o acúmulo de hidreto no interior da liga antes da varredura de potencial, e que essa espécie é lenta, porém completamente eliminada na varredura direta.

Já os resultados para a liga $\text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22}$ com e sem metais nobres depositados são mostrados na Figura 23. Para este grupo de ligas foi observado que a evolução

de hidrogênio é muito mais pronunciada para os potenciais mais negativos, principalmente para as ligas com e sem Pt, evidenciando a alta taxa de hidrólise de boroidreto. Entretanto, durante a varredura de potencial a evolução de hidrogênio diminui rapidamente indicando que a hidrólise cessa e também que a reação parcial de oxidação de boroidreto é menos importante no caso da liga com Pt, a possibilidade de que o hidrogênio produzido por hidrólise seja oxidado não se confirma, pois a corrente faradaica é nula no domínio de baixos potenciais.

Figura 23. Medidas de OLEMS para $\text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22}$ com e sem Pt, Pd e Au na presença de boroidreto $0,01 \text{ mol L}^{-1}$: (a) resposta voltamétrica, (b) resposta espectrométrica para a detecção de H_2 .

Fonte: Autoria própria.

Os resultados para a liga com Pd e Au foram similares aos obtidos para $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ com Pd, ou seja, houve a diminuição da formação de hidrogênio durante a varredura de potencial, porém neste caso a supressão do sinal relativo à evolução de hidrogênio parece não ser total o que pode ser devido a maior velocidade do processo de hidrólise de BH_4^- ou maior retenção de hidrogênio atômico.

A Figura 24 mostra as curvas de capacidade de descarga para $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ com e sem Pt, Pd e Au para eletrodos do tipo TPC eletroquimicamente carregados (Figura 24a), para eletrodos previamente expostos por 2 h a boroidreto de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e utilizando eletrólito sem a presença de boroidreto (Figura 24b). Como já mencionado a escala de tempo foi convertida para valores de capacidade de descarga (mAh g^{-1}) pela multiplicação do tempo (h) pelo valor da corrente de descarga (mA) e dividindo pela quantidade de liga presente no eletrodo (g).

Figura 24. Curvas de capacidade de descarga para $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ com e sem Pt, Pd e Au. Duas situações foram consideradas: (a) eletrodos previamente carregados por eletrólise em $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e corrente $0,2 \text{ mA}$ por 2h; (b) eletrodos previamente expostos por 2 h à boroidreto de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, testados na ausência de boroidreto.

Fonte: Autoria própria.

O comportamento das ligas baseadas em $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ em eletrodos do tipo TPC (Figura 24a) foi muito similar ao reportado anteriormente para eletrodos do tipo FLAG (tipicamente usados na investigação do eletrodo negativo das baterias níquel-hidreto), porém notando-se uma degradação mais pronunciada no valor máximo de capacidade de descarga para as ligas nas quais foram incorporados os metais nobres [33]. É interessante notar na Figura 24b que os resultados apresentados foram muito similares aos mostrados na Figura 23a, confirmando que todas as ligas podem ser hidretadas tanto eletroquimicamente quanto pela exposição à solução de boroidreto.

Já os resultados obtidos para as ligas baseadas em $\text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22}$ previamente expostas por 2 h à solução de boroidreto de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ são mostrados na Figura 25. É possível observar, para este conjunto de ligas, que os valores máximos de capacidade de descarga são muito inferiores quando comparados aos eletrodos baseados nas ligas com estanho e cobre, o que é mais acentuado para as ligas com os metais nobres depositados. Este fato é consequência da baixa hidretação das ligas, como mostrado na Figura 20b, sendo este fenômeno atribuído à baixa velocidade de difusão do hidrogênio atômico no interior das ligas. Esses resultados foram consistentes com a grande quantidade de hidrogênio formada durante o processo de carga para esta composição, como observado na Figura 22, implicando que a velocidade de hidrólise de boroidreto e de formação de hidrogênio são maiores que a velocidade de hidretação das ligas.

Figura 25. Curvas de capacidade de descarga para $\text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22}$ com e sem Pt, Pd e Au para eletrodos previamente expostos por 2 h à boroidreto de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, testados na ausência de boroidreto.

Fonte: Autoria própria.

4.3 - Estudos da reação de oxidação de boroidreto de sódio – Eletrodo de disco anel rotatório (RRDE)

Nesta etapa do trabalho foram feitos experimentos em eletrodos de disco anel rotatório com o intuito de elucidar o mecanismo da reação de oxidação de boroidreto de sódio nas ligas de hidreto metálico. Para a realização desta etapa foram consideradas as seguintes ligas: $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$, $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ – Pt, $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ – Pd e $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ – Au.

A Figura 26 representa os dados obtidos para eletrodo de disco anel de ouro, em duas velocidades de rotação do eletrodo (400 e 900 rpm), para a liga $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$, sendo que a figura 26A representa o sinal obtido para o disco de carbono contendo as ligas e a figura 26B representa o sinal do anel de ouro polarizado -0,720 V para a detecção da formação do intermediário hidroxiborano [19]. Já a Figura

27 apresenta os resultados para $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}$, com e sem a deposição de Pt, Pd e Au, com velocidade de rotação do eletrodo igual a 400 rpm.

Figura 26. Resultados de RRDE para $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}$ em KOH 1 mol L^{-1} contendo NaBH_4 0,01 mol L^{-1} : (A) sinal do disco; (B) sinal do anel.

Figura 27. Resultados de RRDE para $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}$ com e sem a deposição de Pt, Pd e Au, em KOH 1 mol L^{-1} contendo NaBH_4 0,01 mol L^{-1} a 400 rpm: (A) sinal do disco; (B) sinal do anel.

É possível observar, para todas as composições da liga, que houve a formação do intermediário hidroxiborano ao longo da BOR, proveniente da quebra de uma ligação B-H e da dissociação do sal [19]. Para a liga $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}$ é observado que as intensidades dos valores de corrente no anel são bem menores quando comparadas as ligas que apresentavam em sua composição os metais nobres, esses

resultados já eram esperados quando observados juntamente com os resultados de OLEMS. Para todas as ligas, a rotação do eletrodo não afetou os resultados para o disco o que pode estar relacionado com a limitação do processo de absorção e difusão do hidrogênio no interior da liga, caracterizando um efeito do tipo “*bulk*”. Por outro lado, observou-se que com o aumento da rotação houve um aumento na detecção do intermediário no anel, o que indica que a formação do intermediário (BH_3OH^-) é um fenômeno que ocorre na superfície do eletrodo devido à dissociação do boroidreto.

Na Figura 27 observa-se que o sinal do anel e consequentemente sugere que a produção do intermediário hidroxiborano (BH_3OH^-) é extremamente dependente da composição da liga. Durante a varredura direta para todas as amostras houve a contínua produção do intermediário, o que pode estar relacionado tanto com a hidrólise do boroidreto quanto com a sua oxidação parcial (reações 12 e 13) [19].

Em resumo, nota-se que a liga com melhor desempenho frente ao processo estudado é a liga $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}$, uma vez que esta apresentou a menor formação do intermediário hidroxiborano, consistentemente com a menor produção de hidrogênio molecular observada nas etapas anteriores deste trabalho.

4.3.1 – Propriedades estruturais das ligas investigadas por DRX *in situ*.

As ligas do tipo LaNi_5 possuem estrutura cristalina do tipo CaCu_5 ($P6/mmm$; 1 La em 1a: 0, 0, 0; 2 Ni1 em 2c: $1/3, 2/3, 0$; 3 Ni2 em 3g: $1/2, 0, 1/2$) e sabe-se que a adição de diferentes elementos pode aumentar drasticamente o ciclo de vida da liga, reduzindo os problemas com histerese, alargamento de picos e degradação intrínseca devido ao processo de carga e descarga em eletrodos de baterias Ni/MH [45]. A Figura 28 representa a expansão da rede cristalina destes materiais durante o processo de carga.

Figura 28. Representação esquemática da expansão da estrutura cristalina durante a formação de hidreto metálico [46].

Fonte: CHARTOUNI, D. 2001, p. A247.

Na Figura 28 são representadas 3 fases diferentes relativas ao processo de carga das ligas de hidreto metálico. A primeira fase, α , representa a estrutura cristalina original a qual tem uma pequena quantidade de hidrogênio atômico em seu interior,

devido aos processos contínuos de carga e descarga. A segunda fase, γ , representa uma expansão da estrutura cristalina ao longo do eixo a devido à inserção de hidrogênio atômico, causando uma expansão no volume da célula unitária. Já a terceira fase, β , representa a estrutura cristalina completamente hidretada ou pelo menos 2/3 hidretada, sendo que esta expansão pode ser observada ao longo do eixo " c ". A transição direta da fase α para β representa uma variação de volume $\Delta V=25\%$ da estrutura cristalina, enquanto a transição de α para γ ($\Delta V=12.2\%$) seguida da transição γ para β ($\Delta V=9.5\%$) representando um $\Delta V_{\text{total}}=22.8\%$, o qual diminui o estresse localizado reduzindo o alargamento de picos e a degradação intrínseca [45].

A técnica de DRX *in situ* fornece importantes informações durante os processos de carga e descarga para as ligas de hidreto metálico. Podem ser obtidas informações sobre o mecanismo das transformações de fases durante esses processos, além de informações sobre a degradação do material e sobre a cinética de absorção e dessorção de hidrogênio atômico [47, 48]. Estudos prévios, utilizando DRX *in situ*, realizados durante a hidretação e desidretação da liga $\text{LaNi}_{4.75}\text{Sn}_{0.25}$, mostraram que ocorre a tensão na rede cristalina apenas durante o processo de formação de hidreto. Além disso, foi observada uma mudança significativa nos parâmetros da célula cristalina durante este mesmo processo [49].

As medidas de DRX *in situ* forneceram informação sobre as mudanças estruturais (mudanças na célula unitária) das ligas de hidreto metálico durante o processo cíclico de hidretação/desidretação, permitindo assim um entendimento da diferença entre a resposta dinâmica do catalisador e da sua estabilidade sobre condições operacionais. Os experimentos eletroquímicos considerados nesta etapa foram as medidas de capacidade de descarga das ligas, quando o eletrodo de trabalho foi carregado durante 2 h aplicando uma corrente catódica (-1,0 mA) e

descarregado aplicando uma corrente anódica (1,0 mA) (processo eletroquímico). Outra etapa estudada foi a carga química dos eletrodos pela exposição à NaBH_4 0,01 mol L^{-1} por 2 h, seguida da descarga eletroquímica ($i_{\text{descarga}} = 1,0 \text{ mA}$). Durante esses procedimentos, foram coletados espectros de DRX a cada 20 segundos, com o objetivo de mapear as mudanças estruturais que ocorrem durante os processos de carga e descarga, seja por eletrólise da água ou pela exposição à boroidreto de sódio.

A Figura 29 mostra as curvas de capacidade de descarga obtidas durante o processo de descarga eletroquímica e os resultados de descarga quando os eletrodos foram carregados por 2 h pela exposição a boroidreto. Esses resultados foram coletados na célula de fluxo utilizadas nas medidas de DRX *in situ* descrita na parte experimental.

Figura 29: Curvas de capacidade de descarga para $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}$ com e sem Pt quando carregadas por eletrólise e por exposição à boroidreto.

Fonte: Autoria própria.

Como mostrado anteriormente neste trabalho [42], os resultados de capacidade de descarga para $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}$ com e sem Pt evidenciam que as ligas apresentam quase as mesmas capacidades de descarga independentemente do processo de carga utilizado. Para a liga sem Pt, os potenciais de início da descarga de ambos os processos de carga são similares, o que significa que o eletrodo foi carregado pela hidrólise durante a exposição à solução de boroidreto na célula de fluxo. Para o material com Pt carregado pela exposição à boroidreto, o potencial de início da descarga é mais negativo quando comparado ao potencial de início para a carga por eletrólise. Esses resultados são consistentes uma vez que há a ocorrência de reações paralelas, como a oxidação de hidreto, a oxidação de hidrogênio e a oxidação direta de íons boroidreto remanescentes na estrutura do eletrodo, que são promovidas pela presença da Pt.

A Figura 30 mostra os resultados de DRX obtidos durante os processos de carga e descarga eletroquímica da liga $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}$, com e sem Pt, no intervalo de 19,5 a 24 θ . Durante essas medidas houve algumas dificuldades de obtenção dos padrões de DRX, especialmente relacionadas à geração de ruídos devido a formação de bolhas durante o processo de carga e também pelo fato do eletrólito estar em constante movimento devido a utilização da célula de fluxo. Esses problemas afetaram principalmente o *background* das medidas, mas apesar disso os resultados obtidos são considerados muito representativos.

Figura 30. Resultados de XRD *in situ* para $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}$ com e sem Pt, durante os processos de carga e descarga eletroquímica.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 30 evidencia o aparecimento de 3 fases diferentes durante a hidretação e a desidretação para ambas as composições, como já publicado para as ligas de hidreto metálico [478]. A primeira fase, α , relaciona-se com o pico de difração

mais largo em $2\theta = 22.0^\circ$ e se refere a estrutura cristalina original da liga de hidreto metálico contendo apenas uma pequena quantidade de hidreto. A segunda fase, γ , (pico em $2\theta = 21.5^\circ$) representa a formação de uma nova estrutura cristalina devido a inserção de hidrogênio atômico causando uma expansão no volume da célula unitária [479]. Finalmente, a fase β (picos em $2\theta = 20.0^\circ$ e 20.5°) refere-se à estrutura cristalina da liga completamente hidretada ou pelo menos com 2/3 de sua capacidade total. Resultados obtidos anteriormente mostraram que a transição direta da fase α para β leva a uma expansão nos eixos “c” e “a” o que significa um aumento de 25% no volume da estrutura cristalina [479], enquanto que uma transição de α para γ , seguida de uma transição de γ para β resulta em uma variação menor no volume o que diminui a tensão localizada. Esse último fenômeno é esperado para as ligas modificadas com metais de transição que substituem parcialmente o Ni nas ligas de hidreto metálico do tipo AB_5 [45].

A Figura 30B apresenta evidências da presença de Pt na superfície da amostra, devido ao aparecimento do pico característico para a estrutura cfc da Pt em $2\theta = 22.6^\circ$, além disso, observa-se que as fases α , γ e β da liga praticamente não se alteram com a presença de Pt. Essa evidência pode ser observada devido a alta intensidade da fonte de raios X usada nestes experimentos [488].

A Figura 31 mostra o gráfico de intensidade dos picos mais proeminentes para cada fase como função do tempo de carga/descarga para as ligas $LaNi_{4.7}Sn_{0.2}Cu_{0.1}$ e $LaNi_{4.7}Sn_{0.2}Cu_{0.1} - Pt$. Em ambos os casos, os picos para a fase α e γ decrescem ligeiramente durante o processo de carga e logo em seguida aumentam durante a descarga. O oposto é observado para os picos atribuídos a fase β . Para a liga sem Pt, em particular, é observado que as fases α e γ coexistem no começo do processo

de carga, sendo a fase γ mais presente na superfície das partículas, enquanto que a fase α é mais presente no interior das partículas. O oposto pode ocorrer no final da descarga, explicando o porquê a intensidade máxima do pico para a fase γ é menor no começo da carga e no final da descarga, ou seja, quando a compressão da estrutura cristalina ocorre devido a oxidação do hidreto [49]. Esse efeito explica a ocorrência da histerese como consequência da expansão e contração da estrutura cristalina, induzindo assim a formação de defeitos e levando ao colapso das partículas. Esses defeitos podem levar à processos de adsorção/dessorção irreversíveis [49].

Figura 31: Intensidade dos picos para $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}$ e $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1} - \text{Pt}$ durante o processo de carga e descarga por eletrólise.

Fonte: Autoria própria.

Nota-se ainda que transição de fase γ - β envolve a transição entre uma fase que tem baixa concentração de hidreto para uma, inicialmente, contendo baixas concentrações de hidreto, porém essa baixa quantidade mantém a estrutura com um determinado volume para que esta se encha até 2/3 de sua capacidade total [48]. Uma contínua expansão e contração ocorre nessa transição de fase. Os resultados

para a liga contendo Pt (Figuras 30B e 31B) mostram que as transições de fase α , γ , e β são praticamente as mesmas.

A Figura 32 mostra os resultados de DRX *in situ* para a liga com e sem Pt durante a exposição à boroidreto $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ por 2 h, seguida pela descarga eletroquímica pela oxidação do hidreto metálico. Os resultados apresentaram algumas diferenças quando comparados com as ligas carregadas por eletrólise. Para a liga sem Pt é observado (Figura 32) que a transição de fase α - γ é muito mais predominante, sem que haja um aparecimento significativo da fase β [49], como mostrado na Figura 31. Isso sugere uma baixa inserção de hidrogênio atômico na estrutura cristalina durante a exposição à boroidreto quando comparado a carga eletroquímica. Entretanto, quando se considera os resultados apresentados na Figura 29, nota-se que, apesar de 20% menor, as cargas totais acumuladas, por ambos os processos de carga, são comparáveis. Como mencionado anteriormente, a fase β aparece para níveis de carga acima de 67%, ou seja, em um estágio final de carga e em um eventual início do processo de descarga da liga. Uma explicação para esta contradição pode ser dada em termos da presença de boroidreto residual recobrendo a superfície das partículas de hidreto metálico ou mesmo pelo aprisionamento de íons boroidreto na estrutura do carbono de suporte, os quais são prontamente oxidados durante o processo de descarga.

Como mencionado acima para a liga contendo Pt na sua composição, os baixos potenciais observados no início do processo de descarga evidenciam a presença de íons boroidreto em contato com as partículas de Pt, devido ao menor potencial reversível para a oxidação de boroidreto comparado com a reação de oxidação do hidreto metálico.

Figura 32. Resultados de DRX *in situ* para $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}$ com e sem Pt durante o processo de carga pela exposição a BH_4^- $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ por 2 h seguido da descarga eletroquímica.

Fonte: Autoria própria.

Figura 33: Intensidade dos picos para $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}$ e $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1} - \text{Pt}$ durante o processo de carga e descarga pela exposição à boroidreto de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: Autoria própria.

Em resumo, o aparecimento da fase γ durante o processo de carga pela presença de boroidreto confirma a inserção de hidrogênio atômico na estrutura cristalina da liga, entretanto, não há a formação da fase β . De fato os resultados mostram que o sistema, essencialmente, mantém-se com a fase α durante todo o experimento, confirmando que o processo de carga pela exposição à boroidreto é de fato muito lento. Os resultados para a liga contendo Pt também mostram que a transição de fase predominante é a transição α - γ no caso dos processos de carga e descarga. Como já mencionado acima, em baixos potenciais foi observado, no início da descarga, que os resultados fornecem evidências da presença de íons boroidreto em contato com as partículas de platina devido ao menor potencial reversível para a oxidação de boroidreto quando comparado com a liga sem Pt [50].

4.4 – Aplicação em células unitárias DBFC/MH

4.4.1 - Teste de concentração

Inicialmente foram realizados ensaios variando a razão de concentração $[\text{BH}_4^-]/[\text{OH}^-]$ com o intuito de se encontrar a melhor proporção entre estes dois componentes do sistema reacional. Foram investigadas diferentes proporções: 1/100, 1/10 e 1/6, sendo que os cálculos foram feitos sempre em relação a concentração de KOH, que variou de 2,0, 4,0 e 6,0 mol L⁻¹. O eletrodo de trabalho usado foi constituído por papel carbono (Toray carbon) e sobre o qual foi depositada uma camada que continha 5,0 mg de liga e 2,0 mg de carbono de alta área superficial, além de uma solução de Nafion 10% em isopropanol. Os resultados das curvas de polarização correspondentes à oxidação de boroidreto nestas condições são mostrados na Figura 34.

Figura 34. Resultados para o teste de concentração para $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}$ em KOH 2,0, 4,0 e 6,0 mol L⁻¹ contendo diferentes proporções de NaBH_4 .

Na Figura 34 é observado que as maiores correntes são obtidas, quando a concentração de KOH é de $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, nas proporções $[\text{BH}_4^-]:[\text{OH}^-]$ de 1:10 e 1:6. Para elevadas concentrações de KOH há uma elevada produção de hidrogênio em potencial de circuito aberto, caracterizando elevada taxa de hidrólise de boroidreto de sódio. Além disso, os resultados parecem não ter uma dependência muito significativa com a concentração de KOH, uma vez que no intervalo de potencial estudado os valores de corrente são limitados pelos processos difusional de hidrogênio atômico no interior da liga. Porém, os resultados mostram que os valores de concentração que

apresentam os melhores resultados quando se tem um sistema aplicado de maior rendimento em uma célula a combustível, são $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de boroidreto de sódio [51].

4.4.2 - Teste de temperatura

A partir dos resultados do estudo de concentração deu-se o início ao estudo da temperatura do sistema, com o intuito de se investigar qual seria a temperatura que apresentaria maior eficiência catalítica para a reação de oxidação de boroidreto e, ao mesmo tempo, não elevasse excessivamente a taxa de hidrólise. Para este estudo foi utilizado o mesmo tipo de eletrodo usado no estudo de concentração e os resultados correspondentes são mostrados na Figura 35.

Figura 35. Resultados para o teste de temperatura para $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}$ em KOH $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NaBH_4 ($0,01$, $0,1$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$).

Foi observado que a temperatura afeta diretamente os valores das correntes de oxidação de boroidreto, uma vez que com o seu aumento há um aumento da velocidade da reação de oxidação de boroidreto devido ao favorecimento da quebra da ligação B-H. Além disso, o aumento da temperatura leva a um aumento da capacidade de carga/descarga da liga de hidreto metálico, devido à expansão da rede cristalina do material o que permite uma maior absorção de hidrogênio atômico. Os resultados da Figura 35 permitiram observar que a melhor relação $[\text{BH}_4^-]:[\text{OH}^-]$ seria 1:6, uma vez que a taxa de hidrólise do boroidreto, em potencial de circuito aberto, só

foi considerável acima de 60°C, ou seja, ao se aplicar o potencial a hidrólise cessa e o processo segue vias diretas.

4.4.3 – Célula a combustível de boroidreto direto/bateria de hidreto metálico (DBFC/MHB).

Esta etapa do trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de um protótipo cuja característica principal é a combinação de uma célula a combustível e uma bateria. O desenvolvimento deste protótipo visa a obtenção de um aparato que combina um gerador de energia, no caso a célula unitária de eletrólito alcalino, e um armazenador de energia, no caso a liga de hidreto metálico, ou seja, parte da energia gerada pela oxidação de combustível (boroidreto de sódio) é armazenada no ânodo da célula unitária na forma de hidreto e quando a mesma estiver em falta de combustível terá uma sobrevida devido a descarga do hidreto acumulado.

A Figura 36 apresenta as curvas de polarização e de densidades de potência obtidas em KOH 6,0 mol L⁻¹ contendo 1,0 mol L⁻¹ de NaBH₄ em diferentes temperaturas. Essas condições foram escolhidas tendo em vista os resultados anteriores.

Figura 36. Curvas de polarização densidade de potencia para $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}$ em $\text{KOH } 6,0 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $\text{NaBH}_4 \text{ } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes temperaturas e cátodo de Pt, Nafion 212.

Os resultados mostraram que assim que o boroidreto é adicionado ao sistema por meio de uma bomba peristáltica, que manteve o fluxo de eletrólito constante, o potencial da célula move-se rapidamente para valores próximos 1,0 V o que evidencia hidretação da liga e, conseqüentemente, a oxidação indireta de boroidreto no ânodo. As curvas de densidade de potência mostram que quanto maior a temperatura, maiores são os valores de potência o que, por sua vez, está diretamente ligado com o aumento da velocidade das reações de redução de oxigênio e de oxidação de boroidreto devido ao favorecimento a quebra da ligação B-H no ânodo da célula unitária. O valor obtido de densidade de potência para a liga $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}$ a 60°C que foi de 65 mW cm^{-2} é inferior aos valores encontrados na literatura onde os valores máximos são da ordem de 200 mW cm^{-2} para uma célula com eletrodo de Pt-Ru como ânodo [51]. Já para uma célula contendo Pt/C tanto no cátodo quanto no ânodo, separada por uma membrana de Nafion 212 a 60°C, a potência foi 100 mW cm^{-2} [52], ou seja, valor comparável com o valor obtido para a célula desenvolvida neste

trabalho onde não se utilizou material nobre no ânodo. Assim, os trabalhos envolvendo metais nobres evidenciam que o estudo desenvolvido durante o doutorado leva a um avanço do sistema devido ao seu baixo custo [53].

Outro fator observado neste trabalho foi o efeito do cruzamento de boroidreto para o cátodo da célula, onde independentemente da membrana utilizada (Nafion 115 e 212) não houve o cruzamento de espécies BH_4^- , uma vez que o potencial da célula permaneceu inalterado com o decorrer das medidas eletroquímicas. Porém, foi observado para membrana de Nafion 212, uma menor resistência, isto devido a sua menor espessura.

A Figura 37 mostra os resultados obtidos para as curvas de capacidade de descarga ($i_{\text{descarga}} = 25 \text{ mA}$, a qual corresponde a 200 mA g^{-1} de liga) em diferentes temperaturas e com o eletrólito contendo $\text{BH}_4^- 1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 37: Curvas de capacidade de descarga em diferentes temperaturas, com corrente de descarga de 25 mA e cátodo de oxigênio.

É possível observar na Figura 37 que quanto maior a temperatura, maior é o potencial de descarga, o que é consistente com os dados das curvas de polarização (Figura 36). Este fato pode estar relacionado com a formação de um potencial misto no ânodo que surge com a ativação do material em função do aumento da temperatura na presença de boroidreto. Isto implica em um aumento da velocidade da reação de oxidação de boroidreto e também em um aumento da hidretação levando à progressiva carga da liga. Pelas curvas de capacidade de descarga é possível observar também, que em 50 e 60°C houve a contínua carga do material apesar da aplicação de uma corrente de descarga, como já descrito nas seções anteriores [42, 43].

Foram conduzidos também testes de estabilidade a fim de verificar se após o consumo de todo o boroidreto que alimentava o ânodo, a célula ainda teria uma autonomia referente à carga da liga de hidreto metálico pela exposição aos íons boroidreto. A Figura 38 mostra o resultado referente a um período de 3 dias aplicando-se uma corrente de descarga 25 mA (correspondente a 200 mA g⁻¹ de liga) à temperatura de 60°C.

Figura 38: Teste de estabilidade da célula MH/NaBH₄, com cátodo de oxigênio, com $i_{\text{des}} = 25 \text{ mA}$ (correspondente a 200 mA g^{-1} de liga).

Esse resultado mostrou que a célula possui elevada autonomia pois o potencial manteve-se constante ao longo de quase 3 dias, sem o esgotamento do boroidreto. Além disto, foi possível obter correntes de descarga próximas a $7,5 \text{ A g}^{-1}$, (valor este calculado quando se divide o valor máximo de corrente, obtido pela curva de polarização, pelo valor da massa de liga utilizada no ânodo da célula (120 mg)), que é um valor consideravelmente maior do que aquele tipicamente empregado nas investigações de ligas de hidreto metálico convencionais. A queda no valor de potencial de descarga não está relacionada com o consumo completo dos íons boroidreto, uma vez que esse valor foi de apenas 20 mV, o que não indica uma mudança no mecanismo reacional e sim alguma queda de energia ou de contato elétrico durante o experimento. Além disso, durante as 60 horas de funcionamento da célula unitária foram consumidos 0,007 mol de boroidreto e portanto, ainda há um excesso muito elevado de boroidreto, o que poderia levar a uma capacidade de descarga muito maior.

Em resumo os resultados mostraram-se promissores, pois a célula apresentou alta autonomia, baixo custo de operação devido aos materiais utilizados na confecção dos eletrodos e com valores de densidade de potência consideráveis, conforme evidenciados pelas curvas de polarização.

5 – Conclusões

O trabalho conduzido mostrou para as ligas de hidreto metálico de diferentes composições que o estado de hidretação é um fator importante na definição da cinética e no resultado da reação da oxidação de boroidreto neste tipo de material. A extensão da formação de hidreto mostrou-se dependente da velocidade do processo de hidrólise, da capacidade da liga em estocar hidrogênio e da cinética de difusão de hidrogênio atômico no interior das ligas, em particular no caso da liga $\text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22}$. Além disso, a atividade para a reação direta de oxidação de boroidreto foi baixa para as ligas que não continham em suas composições os metais nobres, sendo que a taxa de hidrólise para estes foi menor e a capacidade de armazenamento de hidrogênio foi maior.

Os resultados também mostraram, para as diferentes composições, que as ligas podem ser carregadas tanto eletroquimicamente quanto pela exposição à solução de boroidreto de sódio, entretanto para as ligas baseadas em $\text{LaNi}_{4,78}\text{Al}_{0,22}$ a extensão deste último fenômeno foi menor. Foi observado, através de medidas de cronoamperometria para a oxidação de boroidreto, que houve a contínua hidretação de todas as ligas e que a adição de platina resultou em um aumento da hidrólise de BH_4^- e um aumento da atividade das ligas para o processo de oxidação de hidrogênio. Além disso, as velocidades de hidretação/desidretação não foram afetadas pela presença da Pt, ao contrário das ligas que continham Pd e Au, nas quais houve uma drástica redução deste processo.

Todos esses fenômenos indicam que a liga $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}$ sem a deposição de metais nobres é a mais indicada para uma aplicação em um sistema DBFC/MH. Consistentemente, os resultados em célula unitária mostraram que esta possui

elevada autonomia, uma vez que o potencial da célula manteve-se constante ao longo de quase 3 dias, sem o esgotamento do boroidreto. Além disto, foi possível obter correntes de descarga próximas a $7,5 \text{ A g}^{-1}$, valor consideravelmente maior que aquele tipicamente empregado nas investigações de ligas de hidreto metálico convencionais (200 mA g^{-1}). Outro fato a se destacar é o valor de densidade de potência de 65 mW cm^{-2} , valor este próximo a valores obtidos para sistemas relativamente mais caros.

Em resumo os resultados mostraram-se promissores, pois a célula apresentou alta autonomia, com o uso de materiais de baixo custo na confecção dos eletrodos, além dos elevados valores de densidades de potência conforme evidenciados pelos resultados obtidos em célula unitária, além de fornecer à célula uma sobrevida ao término do combustível.

6 – Referências

- [1] LINDEN, D. **Handbook of Batteries**. New York: Mc Graw-Hill, 1995.
- [2] FENG, F.; NORTHWOOD, D.O. Self-discharge characteristics of a metal hydride electrode for Ni-MH rechargeable batteries. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, p. 1367-1370, 2005.
- [3] MOUSSA, M.B.; ABDELLAOUI, M.; MATHLOUTHI, H.; LAMLOUMI, J.; GUÉGAN, A.P. Electrochemical properties of the $\text{MmNi}_{3.55}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0.55$ and 0.75) compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 458, p. 410 – 414, 2008.
- [4] BLIZNAKOV, S.; LEFTEROVA, E.; DIMITROV, N.; PETROV, K.; POPOV, A. A study of the Al content impact on the properties of $\text{MmNi}_{4.4-x}\text{Co}_{0.6}\text{Al}_x$ alloys as precursors for negative electrodes in NiMH batteries. **Journal of Power Sources**, v. 176, p. 381 – 386, 2008.
- [5] BEGUM, S.N.; MURALIDHARAN, V.S.; BASHA, C.A. Electrochemical investigations and characterization of a metal hydride alloy ($\text{MmNi}_{3.6}\text{Al}_{0.4}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}$) for nickel metal hydride batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 467, p. 124 – 129, 2009.
- [6] YANG, S.; HAN, S.; SONG, J.; LI, Y. Influences of molybdenum substitution for cobalt on the phase structure and electrochemical kinetic properties of AB₅-type hydrogen storage alloys. **Journal Rare Earths**, v. 29, p. 692, 2011.
- [7] SRIVASTAVA, S.; UPADHYAYA, R.K. Investigations of AB₅-type hydrogen storage materials with enhanced hydrogen storage capacity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 7114 - 7121, 2011.
- [8] KHALDI, C.; MATHLOUTHI, H.; LAMLOUMI, J. Electrochemical impedance spectroscopy study of the metal hydride alloy/electrolyte junction, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 479, p. 284–289, 2009.
- [9] MUTHUKUMAR, P.; SATHEESH, A.; LINDER, M.; MERTZ, R.; GROLL, M. Studies on hydriding kinetics of some La-based metal hydride alloys. **International Journal of Hydrogen energy**, v. 34, p. 7253-7262, 2009.
- [10] SHANAHAN, K.L.; KLEIN, J.E. Reversible and irreversible passivation of a La–Ni–Al alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 496, p. 91–95, 2010.

-
- [11] MA, Z.; ZHOU, W.; WU, C.; ZHU, D.; HUANG, L.; WANG, Q.; TANG, Z.; CHEN, Y. Effects of size of nickel powder additive on the low-temperature electrochemical performances and kinetics parameters of AB₅-type hydrogen storage alloy for negative electrode in Ni/MH battery. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 600, p. 289-296, 2016.
- [12] MIURA, S.; FUJISAWA, A.; ISHIDA, M. A hydrogen purification and storage system using metal hydride. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 2794 – 2799, 2012.
- [13] WU, W.T.; DO, J.S.; Characterization of AB₅ – type metal hydride modified by electroless plating nickel in forming process. **Advanced Materials Research**, v. 306 – 307, p. 139 – 142, 2011.
- [14] WANG, X.H.; CHEN, Y.; PAN, H.G.; XU, R.G.; LI, S.Q.; CHEN, L.X.; CHEN, C.P.; WANG, Q.D. Electrochemical properties of Ml(NiCoMnCu)₅ used as an alkaline fuel cell anode, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 293 – 295, p. 833 – 837, 1999.
- [15] CHARTOUNI, D.; KURIYAMA, N.; KIYOBAYASHI, T.; CHEN, J. Metal hydride fuel cell with intrinsic capacity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, p. 945 – 952, 2002.
- [16] SHIH, R.J.; SU, Y.O.; PERNG, T.P. Hydrogen gas-rechargeable metal hydride electrode for Ni-MH battery. **Journal of Electrochemical Society**, v. 152, p. A1479-A1482, 2005.
- [17] CHOI, B.; LEE, S.; KAWALI, H.; FUSHIMI, C.; TSUTSUMI, A. Rapid hydrogen charging on metal hydride negative electrode of Fuel Cell/Battery (FCB) systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 2058-2061, 2009.
- [18] SHEN, W.; HAN, S.; LI, Y.; SONG, J.; TONG, Q. Study on surface modification of AB₅-type alloy electrode with polyaniline by electroless deposition. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 959-963, 2010.
- [19] LIMA, F.H.B.; PASQUALETI, A.M.; CONCHA, M.B.M.; CHATENET, M.; TICIANELLI, E.A. Borohydride electrooxidation on Au and Pt electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 84, p. 202–212, 2012;
- [20] LIU, B.H.; LI, Z.P.; SUDA, S. Electrocatalysts for the anodic oxidation of borohydrides. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3097–3105, 2004.
- [21] YI, L.; WEI, W.; ZHAO, C.; TIAN, L.; LIU, J.; WANG, X. Enhanced activity of AuFe/C anodic electrocatalyst for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 285, p. 325-333, 2015.

-
- [22] DUAN, D.; LIU, H.; YOU, X.; WEI, H.; LIU, S. Anodic behavior of carbon supported Cu@Ag core-shell nanocatalysts in direct borohydride fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 293, p. 292-300, 2015.
- [23] SU, G.; HE, Y.; LIU, K. Effect of pretreatment on $\text{MnNi}_{4.00}\text{Co}_{0.45}\text{Mn}_{0.38}\text{Al}_{0.3}$ hydrogen storage alloy powders and the performance of 6 Ah prismatic traction battery. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 12384–12392, 2012.
- [24] WANG, Y.; XIA, Y. A direct borohydride fuel cell using MnO_2 -catalyzed cathode and hydrogen storage alloy anode. **Electrochemical Communication**, v. 8, p. 1775–1778, 2006.
- [25] MERINO-JIMÉNEZ, I.; PONCE de LEÓN, C.; SHAH, A. A.; WALSH, F. C. Developments in direct borohydride fuel cells and remaining challenges. **Journal of Power Sources**, v. 219, p. 339-357, 2012.
- [26] WANG, L.; MA, C.; MAO, X.; SHENG, J.; BAI, F.; TANG, F. Rare earth hydrogen storage alloy used in borohydride fuel cells. **Electrochemical Communication**, v. 7, p. 1477–1481, 2005.
- [27] YANG, Z.; WANG, L.; GAO, Y.; MAO, X.; MA, C. $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ alloy doped with Au used as anodic materials in a borohydride fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 184, p. 260–264, 2008.
- [28] WANG, L.; WU, G.; YANG, Z.; GAO, Y.; MAO, X.; MA, C. Electrochemical characteristics of $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ alloy used as anodic catalyst in a direct borohydride fuel cell. **Journal of Materials Science Technology**, v. 27(1), p. 46–50, 2011.
- [29] WANG, L.; MA, C.; SUN, Y.; SUDA, S. AB_5 -type hydrogen storage alloy used as anodic materials in borohydride fuel cell. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 391, p. 318–322, 2005.
- [30] WANG, L.; MA, C.; MAO, X. $\text{LaNi}_{4.78}\text{Mn}_{0.22}$ alloy modified with Si used as anodic materials in borohydride fuel cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 397, p. 313–316, 2005.
- [31] LIU, B.H.; SUDA, S. Hydrogen storage alloys as the anode materials of the direct borohydride fuel cell. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 454, p. 280–85, 2008.
- [32] WANG, G.; WANG, X.; MIAO, R.; CAO, D.; SUN, K. Effect of alkaline treatment of hydrogen storage alloy on electrocatalytic activity for NaBH_4 oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 1227–1231, 2010.

-
- [33] AMBROSIO, R.C.; TICIANELLI, E.A. Electrochemical and X-ray absorption spectroscopy studies of cobalt coatings on a hydrogen storage alloy. **Journal of Electrochemical Society**, v.150, p. 438-443, 2003.
- [34] LIMA, F.H.B.; ZHANG, J.; SHAO, M.H.; SASAKI, K.; VUKMIROVIC, M.B.; TICIANELLI, E.A.; ADZIC, R.R. Catalytic activity-d-band center correlation for the 'O IND.2' reduction reaction on platinum in alkaline solutions. **Journal of Physical Chemistry**, v.111, p.404 - 410, 2007.
- [35] PODLOVCHENKO, B.I.; GLADYSHEVA, T.D.; FITALOV, A.Y.; YASHINA, L.V. The use of galvanic displacement in synthesizing Pt(Cu) catalysts with the core-shell structure. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 46, p. 1189 – 1197, 2010.
- [36] KUZNETSOV, V.V.; PODLOVCHENKO, B.I.; KARYRSHINA, K.V.; MAKSIMOV, Y.M. Oxidation of methanol on Pt (Mo) electrodes obtained using galvanic displacement method. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 46, p. 1353 – 1359, 2010.
- [37] ARMAROLI, T.; BÉCUE, T.; GAUTIER, S. Diffuse reflection infrared spectroscopy (DRIFTS): Application to the *in situ* analysis of catalysts. **Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP**, v. 59, p. 215-237, 2004.
- [38] BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical methods fundamentals and applications**. New York: John Wiley, 1980. p. 213 – 369.
- [39] DE SOUZA, J.P.I.; QUEIROZ, S.L.; NART, F.C. Uso de espectrometria de massas de medidas eletroquímicas. **Química Nova**, v. 23, n. 3, p. 384, 2000.
- [40] 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.
- [41] THOMPSON, S. P.; PARKER, J. E.; POTTER, J.; HILL, T. P. BIRT, A.; COBB, T. M.; YUAN, F.; TANG, C. C. Beamline I11 at Diamond: A new instrument for high resolution powder diffraction. **Review of Scientific Instruments**, v. 80, 075107, 2009.
- [42] PAGANIN, V. A. **Desenvolvimento e caracterização de eletrodos de difusão de gás para células a combustível contendo nafion como eletrólito**. 1997. 120 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
- [43] PASCHOALINO, W.J.; TICIANELLI, E.A. An investigation of the borohydride oxidation reaction on La-Ni-based hydrogen storage alloys. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 7344-7352, 2013.

-
- [44] PASCHOALINO, W.J.; THOMPSON, S.J.; RUSSELL, A.E.; TICIANELLI, E.A. The borohydride oxidation reaction on La–Ni-based hydrogen-storage alloys. **ChemPhysChem**, v. 15, p. 2170-2176, 2014.
- [45] RIGUETTO, B. A.; DAMYANOVA, S.; GOULIEV, G.; MARQUES, C. M. P.; PETROV, L.; BUENO, J. M. C. Surface behaviour of alumina-supported Pt catalysts modified with cerium as revealed by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and Fourier transform infrared spectroscopy of CO adsorption. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 5349-5358, 2004.
- [46] CHARTOUNI, D.; GROSS, K. Phase transitions in LaNi₄Co during electrochemical cycling an *in situ* x-ray diffraction study. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148, p. A241-A248, 2001.
- [47] NORBY, P. Hydrothermal conversion of zeolites: an *in situ* synchrotron X-ray powder diffraction study. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, 5215-5221, 1997.
- [48] STANGE, M.; MAEHLEN, J.P.; YARTYS, V.A.; NORBY, P.; VAN BEEK, W.; EMERICH, H. *In situ* SR-XRD studies of hydrogen absorption–desorption in LaNi_{4.7}Sn_{0.3}. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 404-406, p. 604-608, 2005.
- [49] NAKAMURA, Y.; BOWMAN, R. C.; AKIBA, E. Strain formation and lattice parameter change in LaNi_{4.75}Sn_{0.25}–H system during the initial activation process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 373, p. 183-193, 2004.
- [50] CHARTOUNI, D.; GROSS, K. Phase transitions in LaNi₄Co during electrochemical cycling an *in situ* x-ray diffraction study. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148, p. A241-A248, 2001.
- [51] PONCE DE LEON, C.; WALSH, F.C.; PLETCHER, D.; BROWNIN, D.J.; LAKEMAN, J.B. Direct Borohydride Fuel Cell. **Journal of Power Source**, v. 155, p. 172-181, 2006.
- [52] GENG, X.; ZHANG, H.; YE, W.; MA, Y.; ZHONG, H. Ni–Pt/C as anode electrocatalyst for a direct borohydride fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 185, p. 627-632, 2008.
- [53] WANG, Y. G.; XIA, Y. Y. A direct borohydride fuel cell using MnO₂-catalyzed cathode and hydrogen storage alloy anode. **Electrochemistry Communication**, v.8, p. 1775-1778, 2006.