

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ESTUDO DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO SOBRE ELETRODOS À
BASE DE TETRAMETÓXIFENILPORFIRINAS PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS
A COMBUSTÍVEL DE BORO DIRETO**

Alielson Corrêa Botelho

**São Luis
2011**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ESTUDO DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO SOBRE ELETRODOS À
BASE DE TETRAMETÓXIFENILPORFIRINAS PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS
A COMBUSTIVEL DE BORO DRETO DIRETO**

Alielson Corrêa Botelho

Orientador: Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka

Co-Orientador: Prof. Ms. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior

**Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química da
UFMA como um dos requisitos necessários
para a obtenção do título de Mestre em
Química – Área de Concentração: Química
Analítica.**

**São Luis
2011**

Botelho, Alielson Corrêa.

Estudo da reação de redução de oxigênio sobre eletrodos à base de tetrametóxi-fenilporfirinas para aplicação em células a combustível de boroidreto direto/ Alielson Corrêa Botelho. – São Luís, 2011.

73 f.

Impresso por computador (fotocópia).

Orientador: Auro Atsushi Tanaka.

Co-orientador: Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química, 2011.

1. Redução de oxigênio. 2. Eletrocatalisadores. I. Título.

CDU 544.653.3

**ESTUDO DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO SOBRE ELETRODOS À
BASE DE TETRAMETÓXIFENILPORFIRINAS PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS
A COMBUSTIVEL DE BORO DRETO DIRETO**

Alielson Corrêa Botelho

Aprovada em:

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka (Orientador)
DEQUI – CCET – UFMA

Prof. Dr. Edson Antônio Ticicanelli
DFQ – IQSC – USP

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra
DEQUI – CCET – UFMA

Eu presto atenção no que eles dizem, mas eles não dizem nada.

Fidel e Pinochet tiram sarro de você que não faz nada.

E eu começo a achar normal que algum boçal atire bombas na embaixada.

Se tudo passa, talvez você passe por aqui

E me faça esquecer tudo que eu vi

Se tudo passa, talvez você passe por aqui

E me faça esquecer...

Toda forma de poder é uma forma de morrer por nada.

Toda forma de conduta se transforma numa luta armada.

A história se repete mas a força deixa a história

mal contada...

Se tudo passa, talvez você passe por aqui

E me faça esquecer tudo que eu vi

Se tudo passa, talvez você passe por aqui

E me faça esquecer...

E o fascismo é fascinante deixa a gente ignorante e fascinada.

É tão fácil ir adiante e se esquecer que a coisa toda tá errada.

Eu presto atenção no que eles dizem mas eles não dizem nada.

Se tudo passa, talvez você passe por aqui

E me faça esquecer tudo que eu vi

Se tudo passa, talvez você passe por aqui

E me faça esquecer...

Se tudo passa, talvez você passe por aqui

E me faça esquecer tudo que eu vi

Se tudo passa, talvez você passe por aqui

E me faça esquecer...

**Toda Forma de Poder
(Gessinger)**

Dedicatória

*Aos meus pais **Maria Ivanilde e Antonio Carlos** pela extrema dedicação, exemplo de vida e confiança depositada em mim.*

*A meus irmãos **Líliã, Lívvia e Adielson** por sempre estarem presente na minha vida e ao carinho.*

*Aos Prof's. Dr. Auro Atsushi Tanaka e Jaldyr Varela
um especial agradecimento por sua orientação e apoio
além de sua paciência e incentivos no decorrer deste e
de outros momentos na academia durante este tempo.*

AGRADECIMENTOS

Ao colega Jaldyr Varela pela sua valorosa contribuição neste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Eletroquímica da UFMA: Adilson, Manuel, Jota, Paulo Batalho, Henrique, Ana Paula, Fernanda, Gláucia, Denise, Miriam, Newton, Hawberth, Alexandre, Luiz Paulo, Junivaldo, Iranaldo, Henrique pelos anos de agradável convivência.

Aos colegas da UFMA que conquistei durante todos esses anos nesta instituição.

Ao FINEP e CNPQ pelo incentivo possibilitando minha participação neste projeto de pesquisa.

À CAPES pela implementação da bolsa de estudos.

Obrigado a todos !!!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iv
LISTA DE ABREVIações	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO	8
1.1 Considerações gerais sobre células a combustível	9
1.2 A Célula a Combustível de Boroidreto Direto (DBFC)	10
1.2.1 Catalisadores anódicos para a DBFC	12
1.2.2 Efeito Fuel Crossover para a DBFC.....	14
1.2.3 Catalisadores catódicos para a DBFC	17
1.2.4 Efeito da temperatura	20
1.2.5 A Reação de Redução de Oxigênio (RRO)	21

CAPÍTULO 2

2. OBJETIVOS	23
--------------	----

CAPÍTULO 3

3. PARTE EXPERIMENTAL	25
-----------------------	----

3.1 Experimentos em Meia-Célula	26
3.1.1 meia-Célula Utilizada	26
3.1.2 Equipamentos	27
3.1.3 Catalisadores	29
3.1.4 Soluções e Reagentes	30
3.1.5 Limpeza das vidrarias	31

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Experimentos em Meia-Célula	33
4.1.1 Caracterização Eletroquímica dos Eletrodos FeTMPP/C – 5% e CoTMPP/C – 5%	33
4.1.2 A Reação de Redução de Oxigênio sobre os Eletrodos Pt/C – 20%, FeTMPP/C – 5% e CoTMPP/C – 5%	33
4.1.2.1 Medidas de eletrodo de disco rotatório na ausência de boroidreto	33
• Efeito da temperatura específica sobre a atividade catalítica dos eletrodos Pt/C – 20% e FeTMPP/C – 5% na ausência de boroidreto	42
4.1.2.2 Medidas de eletrodo de disco rotatório na presença de boroidreto	47

- Efeito da temperatura específica sobre a atividade catalítica dos eletrodos Pt/C – 20% e FeTMPP/C – 5% na presença de boroidreto51

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES 53

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Esquema de funcionamento de uma célula a combustível do tipo DBFC	18
Figura 1.2: Célula a Combustível de Boroidreto Direto e alguns de seus componentes	25
Figura 3.1: Diagrama esquemático da célula eletroquímica para medidas de meia-célula em soluções KOH 1 mol L ⁻¹	26
Figura 3.2: Equipamentos e montagens utilizados	27
Figura 3.3: Banho térmico externo para colocação da célula	28
Figura 3.4: Diagrama de preparação dos eletrodos Pt/C, FeTMPP/C e CoTMPP/C sobre o eletrodo CV	30
Figura 4.1: Curvas de polarização e disco-anel rotatório para a RRO sobre os eletrodos Pt/C, CoTMPP/C e FeTMPP/C em soluções aquosas KOH 1,0 mol L ⁻¹ saturadas com O ₂ , f = 1600 rpm, t = 30s de polarização ΔE = 20 mV, temperatura ambiente	35
Figura 4.2: Curvas de polarização da RRO registradas a diferentes velocidades de rotação do eletrodo FeTMPP/C (Ω) em soluções KOH 1,0 mol L ⁻¹ , ΔE = 20 mV	36
Figura 4.3: Gráficos de Koutecky-Levich para a RRO sobre eletrodos de Pt/C em diferentes potenciais (a) faixas de potenciais estudadas	38
Figura 4.4: Curvas de polarização e disco-anel rotatório para a RRO sobre os eletrodos XC-Vulcan, Pt/C, FeTMPP/C e FeTMPP/C (TT 850°C) em soluções aquosas KOH 1,0 mol L ⁻¹ saturadas com O ₂ , f = 1600 rpm, t = 30s de polarização ΔE = 20 mV	40

- Figura 4.5:** Curvas de polarização da RRO registradas a diferentes velocidades de rotação do eletrodo FeTMPP/C (TT 850°C) (Ω) em soluções KOH 1,0 mol L⁻¹, t = 30s de polarização $\Delta E = 20$ mV, temperatura ambiente41
- Figura 4.6:** Gráficos de Koutecky-Levich para a RRO sobre eletrodos de XC Vulcan, FeTMPP/C e FeTMPP/C (TT 850°C) no potencial 0,43V vs Hg/HgO41
- Figura 4.7:** Curvas de polarização da reação de redução de oxigênio sobre o eletrodo FeTMPP/C em função da temperatura. (a) dependência da temperatura com a densidade de corrente normalizada com a temperatura de 20°C, a uma velocidade de 5 mV.s⁻¹, 1600 rpm em solução KOH 1 mol.L⁻¹42
- Figura 4.8:** Curvas de polarização da reação de redução de oxigênio sobre o eletrodo FeTMPP/C com tratamento em função da temperatura. (a) dependência da temperatura com a densidade de corrente normalizada com a temperatura de 20°C, a uma velocidade de 5 mV.s⁻¹, 1600 rpm em solução KOH 1,0 mol/L 43
- Figura 4.9:** Curva de Arrhenius para a redução de oxigênio eletrocatalizada pelo eletrodo Pt/C e FeTMPP/C em solução KOH 1,0 mol/L 45
- Figura 4.10:** Curvas de polarização para a RRO sobre os eletrodos Pt/C e FeTMPP em solução KOH 1,0 mol L⁻¹ contendo NaBH₄ 10⁻⁷ mol L⁻¹, f = 1600 rpm, v = 5,0 mV s⁻¹, temperatura ambiente 47
- Figura 4.11:** Curvas de polarização para a RRO sobre os eletrodos FeTMPP (TT 850°C) em solução KOH 1,0 mol/L contendo NaBH₄ 10⁻⁴ mol/L, f = 1600 rpm, v = 5,0 mV s⁻¹, temperatura ambiente48
- Figura 4.12:** Curvas de polarização para a RRO sobre os eletrodos PT/C em solução KOH 1,0 mol L⁻¹ contendo NaBH₄ 10⁻⁴ mol L⁻¹, f = 1600 rpm, v = 5,0 mV s⁻¹, temperatura ambiente49

Figura 4.13: dependência do potencial da reação de redução de oxigênio para uma densidade de corrente de $0,01 \text{ mA cm}^{-2}$ em função da concentração de BH_4^- em solução $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ 50

Figura 4.16: Curvas de polarização da reação de redução de oxigênio sobre os eletrodos Pt/C (a) e FeTMPP/C (b) em função da temperatura. Inserido: dependência da temperatura com a densidade de corrente normalizada com a temperatura de 20°C , a uma velocidade de 5 mV.s^{-1} , 1600 rpm em solução $\text{KOH } 1 \text{ mol.L}^{-1} + \text{NaBH}_4^- 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ 51

LISTA DE TABELAS

- Tabela 4.1:** Efeito da temperatura sobre a concentração de oxigênio, viscosidade, coeficiente de difusão e constante de velocidade da RRO catalisada pelos eletrodos Pt/C e FeTMPP/C46
- Tabela 4.2:** Comparação entre os valores das energias de ativação da RRO catalisada pelos eletrodos Pt/C e FeTMPP/C na ausência e presença de íons boroidreto48

LISTA DE ABREVIATURAS

AFC: Alkaline Fuel Cell – Célula a combustível alcalina

CoTMPP: Tetrametóxifenilporfirina de cobalto

DBFC: Direct Borohydride Fuel Cell – Célula a combustível de boroidreto direto

DMFC: Direct Methanol Fuel Cell – Célula a combustível de metanol direto

E (V vs Hg/HgO): Potencial em volt (versus mercúrio / óxido de mercúrio)

E_{oc}: Potencial de circuito aberto

FeTMPP: Tetrametóxifenilporfirina de ferro

j (mA . cm²): densidade de corrente

j (μA . cm²): densidade de corrente

j_D: corrente disco

j_R: corrente anel

kW: Kilowatts

PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell – Célula a combustível de ácido fosfórico

PEMFC: Próton Exchange Membrane Fuel Cell

RRDE: Rotating Ring-Disc Electrode – Eletrodo de disco-anel rotatório

RRO: Reação de redução de oxigênio

ROB: Reação de oxidação de boroidreto

Resumo

A reação de redução de oxigênio (RRO) em solução KOH 1,0 mol/L catalisada por FeTMPP/C e CoTMPP/C foi investigada na ausência e presença de anions BH_4^- com concentrações variando de 10^{-7} a 1 mol/L. Experimentos similares com voltametria cíclica e eletrodo disco-anel e disco rotatório foram feitos em eletrocatalisadores Pt/C comercial da E-TEK e Au/C. Na ausência de BH_4^- , a RRO se processa via mecanismo 4 elétrons para eletrodos FeTMPP/C e Pt/C e via peróxido, ou seja, 2 elétrons sobre eletrodos CoTMPP/C e Au/C. Diante disto, o eletrodo Pt/C apresenta melhor potencial para a reação. Na presença de anions BH_4^- , foi observada uma drástica perda na atividade catalítica do eletrodo Pt/C até mesmo em baixas concentrações (10^{-7} mol/L). O efeito da temperatura sobre a RRO foi estudado na faixa de 20°C a 60°C manteve-se constante em relação às densidades de corrente. A 80°C foi observada uma diminuição na densidade de corrente, muito provavelmente, devido à diminuição na concentração de oxigênio e a viscosidade da solução. Foi usada a relação de Arrhenius ($\ln K$ vs. T^{-1}) para o cálculo da energia de ativação da RRO na ausência de boroidreto resultando em 47.6 kJ/mol e 50.3 kJ/mol para Pt/C e FeTMPP/C, respectivamente. Na presença de boroidreto em solução, a energia de ativação da Pt/C mostrou uma diminuição considerável, devido a reação de oxidação dos anions BH_4^- ocorrer paralelamente, enquanto que para o eletrodo FeTMPP/C aumentou para 52.7 kJ/mol, mantendo-se praticamente constante. Tais resultados indicam que o FeTMPP/C é um eficiente catalisador para a RRO em meio alcalino e tolerante a anions BH_4^- .

Palavras-chave: redução de oxigênio; eletrocatalisadores; oxidação de boroidreto; medidas de eletrodo de disco rotatório.

Abstract

The oxygen reduction reaction (ORR) in 1.0 mol/L KOH solutions catalyzed by FeTMPP/C and CoTMPP/C was investigated in absence and presence of BH_4^- anions with concentrations varying from 10^{-7} to 1.0 mol/L. Similar cyclic voltammetry and rotating disk electrode experiments have been also performed the commercial E-TEK Pt/C electrocatalysts. In absence of BH_4^- anions, the ORR proceeds via a direct 4 electron pathway on FeTMPP/C and Pt/C and via a peroxide pathway involving (2-electron process) on CoTMPP/C and Au/C catalysts. In addition, Pt/C presented the most positive onset potential for the reaction. In presence of BH_4^- anions, a drastic loss in the catalytic activity of the Pt/C electrode was observed, even for concentrations as low as 10^{-7} mol/L. The effect of temperature on the ORR was studied and from 20°C up to 60°C the diffusion limited current densities remained nearly constants. At 80°C, a decrease in the current of density was observed, probably due to a decrease in the oxygen concentration and viscosity of the solution. Arrhenius plots [$\ln(k)$ vs. T^{-1}] were used to evaluate the activation's energy (E_a) of the ORR in absence of borohydride and resulted in 47.6 kJ/mol and 50.3 kJ/mol for Pt/C and FeTMPP/C, respectively. In presence of borohydride in solution, the E_a value for Pt/C showed a pronounced decrease to 38.7 kJ/mol, due to borohydride oxidation as a parallel reaction, while for FeTMPP/C the value calculate was 52.7 kJ/mol, *i.e.*, remained practically constant. Such results indicates that FeTMPP is an efficient catalyst for ORR in alkaline solutions and tolerant to BH_4^- anions.

Keywords: oxygen reduction; electrocatalysts; borohydride oxidation; RDE measurements;

CAPÍTULO 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais sobre Células à Combustível.

Uma célula a combustível é um conversor de energia proveniente de reações químicas envolvendo hidrogênio e oxigênio em energia elétrica (energia contínua). Essa produção de energia torna-se mais eficiente que em outros casos de produção de energia devido à célula eliminar diversas etapas que ocorrem na produção em outros tipos de conversão, como por exemplo, termoelétricas. Ainda mostra-se importante o desenvolvimento de outras formas de produção de energia devido à demanda por combustíveis ter aumentado e as reservas de combustíveis fósseis apresentam-se num processo de diminuição drástica e por apresentarem desvantagens ambientais, então, por conta disso houve um significativo aumento no interesse no financiamento de pesquisas sobre essa forma de produção de energia. As células apresentam ainda vantagens ambientais, pois, não poluem e são altamente eficientes [1,2,3]. Como exemplificação de células a combustível, temos a do tipo hidrogênio/oxigênio operando com eletrólito alcalino (célula alcalina).

Cátodo: reação do oxigênio molecular.



Ânodo: reação do hidrogênio molecular.



Reação global:



1.2 A Célula à Combustível de Boroidreto Direto.

As células a combustível apresentam-se como alternativa viável e ambientalmente correta para a geração de energia limpa e com alta capacidade de eficiência e renovação. As células que utilizam combustível líquido diretamente, como as células poliméricas de troca de íons (PEMFC) ou as células alcalinas (AFC) apresentam diversas complicações tanto para veículos estacionários quanto portáteis devido à grande dificuldade na produção, distribuição e armazenamento do hidrogênio combustível por sua alta reatividade podendo causar acidentes de grandes proporções e sua geração requerer grande quantidade de energia. Entretanto, esse combustível nas células pode ser substituído por outros, com considerável eficiência na geração de energia, produção e melhor facilidade em seu manuseio, como podemos citar o boroidreto e metanol [4] ou o etilínoglicol [5], como possíveis soluções para aplicação portáteis.

Frente a esses recursos, as células a combustível de boroidreto direto (DBFC) apresentam-se com alternativa, com diversas vantagens para aplicações diretas: alta voltagem teórica de 1.64V, cinética de reação mais rápida comparando com células a combustível ácidas, facilidade no armazenamento e distribuição do combustível por ser sólido, o boroidreto de sódio NaBH_4 , estabilidade química na presença de ar. Como pode ser visto a célula a combustível de boroidreto direto, apresenta diversos requisitos para sua utilização em aparelhos portáteis e as Figuras 1.1 e 1.2 mostram o funcionamento desse tipo de célula:

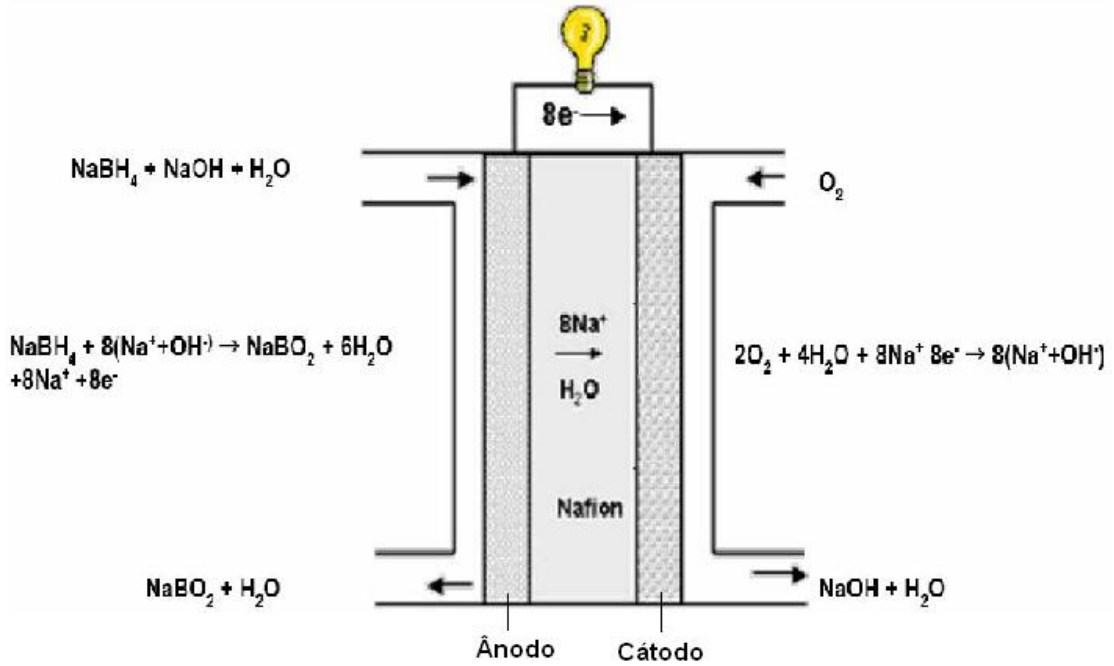
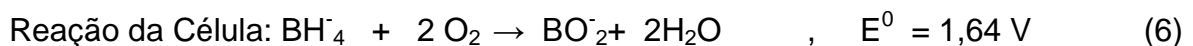
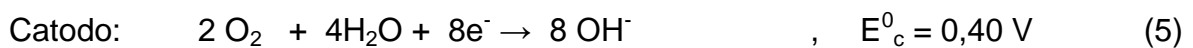
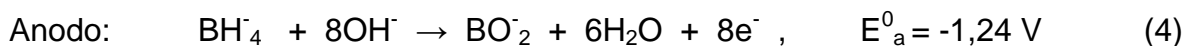


Figura 1.1: Esquema de funcionamento de uma célula a combustível do tipo DBFC.

A célula de boridreto (DBFC) apresenta reações eletroquímicas complexas, devido à alta reatividade do boridreto principalmente em meio aquoso e ácido, por esse motivo, as soluções alcalinas são utilizadas como eletrólitos evitando a reação de hidrólise do combustível (boridreto). Abaixo são descritas as reações eletródicas e da célula:



Onde E_a^0 é o potencial do anodo, E_c^0 o potencial do catodo e E^0 a força eletromotriz da célula a combustível de boridreto direto (DBFC). Pode-se observar de forma

impressiva que apenas um íon de boroidreto, BH_4^- , possa gerar oito elétrons e que a força eletromotriz de 1,64 V comparada com a PEMFC e a DMFC é 1.33 e 1.35 maior que ambas, respectivamente.

Na equação 6 observa-se que como únicos produtos químicos da célula são água e íon borato, produtos estes ambientalmente corretos e ainda que, o íon borato possa ser reciclado a boroidreto [6] para ser reutilizado na célula de acordo com a reação de recuperação abaixo (equação 7):



Nas células de boroidreto, diversos autores têm estudado o uso de catalisadores de metais nobres e não-nobres para serem utilizados como catodos e anodos para processos de oxidação de boroidreto e redução de oxigênio, respectivamente. Dentre os materiais utilizados no anodo, Lee *et al.* [7] têm usado a liga metálica $\text{ZrCr}_{0.8}\text{Ni}_{1.2}$, onde propõem que em uma etapa o mecanismo de geração de eletricidade passa pela captura de hidrogênio do boroidreto e depois é oxidado eletroquimicamente produzindo energia.

i. Catalisadores Anódicos Para a DBFC

Atwan *et al.* [8,9] têm estudado o desempenho sobre prata coloidal e ligas de prata (Ag-Pt, Ag-Pd, Ag-Au e Ag-Pd) por voltametria entre outras técnicas, mostrando que Ag e ligas de prata, principalmente, Ag-Au são ativas somente para a oxidação de boroidreto, enquanto que as ligas Ag-Pt e Ag-Pd favorecem ambas as

reações, tanto a oxidação de boroidreto quanto a evolução de hidrogênio (H_2) por meio da hidrólise.

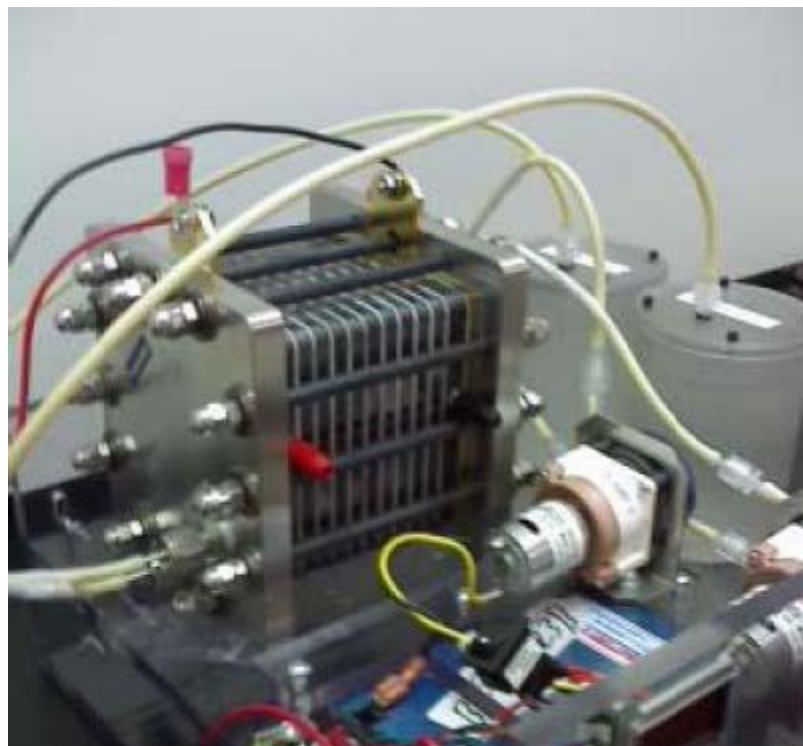


Figura 1.2: Célula a Combustível de Boroidreto Direto e alguns de seus componentes. [Reproduzido da ref. 52]

Liu *et al.* [10] têm reportado que a reação de oxidação de boroidreto possui alta dependência com a concentração de boroidreto sobre Pt/C para concentrações variáveis entre 0.03 e 1 mol.L⁻¹. Esses resultados mostram o número de elétrons (n) para concentrações abaixo de 1.5 mol.L⁻¹ é de 4 e que para concentrações acima de 1.5 mol.L⁻¹ foi de 8 por molécula de boroidreto. Pt, Ag e ligas Pt-Ag são reportados por Concha *et al.* [11] como sendo os melhores catalisadores para a reação de oxidação de boroidreto e que nessa reação pode-se calcular que o número de elétrons com os catalisadores foi de 5 a 8 elétrons por molécula, aproximadamente.

Gyenge et. al [12] preparou catalisadores a base de platina e ligas de platina, enquanto que Atwan et al. preparou catalisadores coloidais a base de Os e Au e suas respectivas ligas [8,9] modificadas pelo Método Bönnemam investigando sua atividade para a reação de oxidação de íons boroidreto. Os mesmos obtiveram como resultado uma melhor constante de velocidade cinética para a reação de oxidação de boroidreto usando Au-(Pd ou Pt) e obtiveram, ainda, alta voltagem na célula utilizando ligas Au-Pt do que somente com o Au. Mas, ainda são necessários estudos para determinar se o tamanho das partículas causam algum efeito contributivo para a melhoria na cinética eletrodica, efeitos mecanísticos e cinéticos para a reação de oxidação de boroidreto.

O principal objetivo está em achar um catalisador anódico que mostre inatividade frente à reação de hidrólise de boroidreto. Chatenet et al. [13] estudaram catalisadores de Ag e Au, com grandes partículas ou nano partículas dispersas sobre carbono. O catalisador de ouro mostrou-se melhor que a prata. Os metais nanodispersados mostraram melhor cinética de reação que os catalisadores metálicos. Em conclusão, os autores encontraram no eletrodo de ouro nanoparticulado disperso sobre carbono como sendo o mais promissor para a DBFC.

ii. Efeito “Fuel Crossover” Para a DBFC

Dentre os problemas nas DBFC está o desenvolvimento de materiais catódicos devido à alta reatividade dos íons boroidreto e do efeito do cruzamento do anodo para o catodo causando competição entre a reação de redução de oxigênio e a hidrólise do boroidreto, por isso, poucos trabalhos tem sido desenvolvidos em

direção ao desenvolvimento e desempenho de catodos para esse tipo de célula [14,15].

A maioria das células utiliza membrana de trocas de cations e mais particularmente a membrana de Nafion[®], devido ao fato que a difusão do combustível do anodo para o catodo se colocar como um dos principais responsáveis pela diminuição do desempenho da célula uma vez que a reação de redução de oxigênio e oxidação e hidrólise de boroidreto ocorrem concorrente e simultaneamente, resultando num potencial misto causando perdas de despolarização da célula.

Para evitar esse problema, diversos estudos têm sido iniciados na intenção de desenvolvimento de membranas com baixa permeabilidade ao boroidreto além de resistentes a ambiente com elevadas concentrações de eletrólitos alcalinos uma das alternativas dispostas em diversos estudos mostra a necessidade no desenvolvimento de membranas tolerantes e de baixa permeabilidade a íons de boroidreto ou a modificação das membranas já existentes.

Sendo assim o papel fundamental das membranas de trocas de íons tem por finalidade o isolamento dos íons, que no caso são íons boroidreto, com o catodo ativo para estes íons. Existem dois tipos de membranas: a membrana de troca de anions e a membrana de troca de cation. Para a DBFC (Direct Borohydride Fuel Cell), a membrana de troca de anion que transporta os íons hidroxila enquanto que a membrana de troca de cation transporta os íons sódio (ou potássio). Liu *et.al* [16] discutem especialmente sobre os tipos de membranas. Já na revisão de Wee [17] a discussão passa profundamente pelas membranas de trocas de cations.

A maioria das células a combustível utilizam a membrana de Nafion[®] (DuPont) [18-23]. Sua utilização ao invés do outro tipo se deve por duas razões: (i) previa-se

que a membrana de troca de anion prevenisse o efeito “*Borohydride Crossover*” e (ii) mostra melhor estabilidade química e mecânica em meio fortemente alcalino.

Existem atualmente dois procedimentos de preparação de membranas. Liu *et al.* [16] testaram 12 membranas de trocas de cations preparadas por enxerção de radicais entre duas membranas de Nafion[®]. As membranas modernas têm mostrado resistência em magnitudes semelhantes às comerciais. Recentemente, Cheng *et al.* [24] informou os desempenhos de várias membranas de trocas de íons preparadas pelo método da enxerção, como citadas a seguir (Estireno enxertado com polietilenotetrafluoroetileno, ácido acrílico enxertado com politetrafluoroetileno, e ácido acrílico enxertado com membranas de polietileno de baixa densidade). A primeira membrana mostrou desempenhos melhores que as outras membranas que incluíram o Nafion[®]117. Este melhor desempenho foi atribuído por sua alta capacidade de troca de íon e a alta condutividade desta membrana, altamente permeável a íons boroidreto (mais de quatro vezes maior do que com a membrana de Nafion[®] comum). Entretanto, hoje em dia as pesquisas não são dedicadas realmente a investigações sobre a síntese de membranas para as DBFC.

Dentre os principais objetivos no estudo das DBFC está o efeito do “*Borohydride Crossover*”, que ocorre naturalmente entre a membrana de troca aniônica e também na catiônica, provocando perda na atividade catalítica do material catodo, conseqüentemente, diminuindo a eficiência da célula. Um dos desafios no desenvolvimento de membranas de troca é que deve-se haver eficiência e facilidade para o transporte de OH⁻ além de permitir o bloqueio simultâneo de íons BH₄⁻. Shukla *et al.* [25] utilizaram a membrana de Nafion[®]961 em um sistema de célula de boroidreto apresentou melhores resultados que com a membrana de Nafion[®]117, pois diminuiu o efeito do cruzamento dos íons boroidreto.

Choudhury et al. [26] reporta em seus estudos a utilização de peróxido de hidrogênio como oxidante na DBFC e uma membrana de hidrogel do tipo PVA como eletrólito e comparou sua performance com uma DBFC similar empregando uma membrana comumente usada (Nafion[®]117). Sem auxílio de bombas peristálticas, foram observados de densidade de energia em 30 e 40 mW cm⁻² para a DBFC contendo a membrana de álcool polivinílico e Nafion[®]117, respectivamente, e a uma temperatura ambiente. Tal resultado mostra que a membrana Nafion[®]117 apresenta melhor rendimento devido, principalmente, a sua alta condutividade iônica.

Podemos notar a partir dessas discussões que as condições de operação das células do tipo DBFC dependem ainda de arranjos de engenharia no que diz respeito a utilização de uma ou outra membrana. Algumas pesquisas direcionam-se para a utilização de materiais catódicos que possuam inatividade para as reações de eletrooxidação e hidrólise química de íons boroidreto. Dentre esses materiais, destacam-se o óxido de manganês [27], tetrametóxfenilporfirinas [28,29], ftalocianina de ferro (FePc) [30] e ftalocianina de cobalto (CoPc) [31].

1.2.3 Catalisadores Catódicos Para a DBFC

A platina é comumente o catalisador catódico mais usado para reações de redução de oxigênio nos diferentes tipos de células, inclusive, na célula de boroidreto, isto por apresentar alta atividade para a RRO, alta condutividade elétrica além de excelente estabilidade química [32]. Cheng et al. prepararam diversos catalisadores catódicos pelo método de impregnação para estudar sua atividade frente à reação de redução de oxigênio em DBFC [32,33]. Catalisadores a base de platina suportada sobre carbono demonstram maiores atividades catalíticas e melhor

estabilidade se comparado com eletrodos de outros catalisadores de metais nobres, tais como Pd, Ag e Ni [32], ainda sim, esses resultados apresentam a problemática do alto custo para a utilização desse material para aplicações comerciais. Por conta disso, diversos outros materiais catalíticos considerados não-preciosos estão sendo estudados como alternativa, tais como: tetrametóxifenilporfirina de ferro (FeTMPP), prata e níquel para aplicações como eletrocatalisadores na RRO [33]. O catalisador FeTMPP mostrou-se como grande alternativa por apresentar melhor tolerância à presença de íons boroidreto além de rendimento e performances superiores aos demais catalisadores e, sobretudo, mostra essas mesmas características catalíticas frente ao eletrodo de Pt.

Outros estudos direcionam-se para o óxido de manganês que apresenta seletividade suficiente para a RRO em detrimento à fraca atividade catalítica para a eletrooxidação e hidrólise de boroidreto de sódio, o que nos leva a resolução do problema da degradação catódica causada pela influência de íons BH_4^- produzidos pelo efeito do cruzamento de tais íons que para o referido catalisador esse efeito é eliminado [34,35]. Tais resultados para o MnO_2 foram encontrados por Chatenet et al. [13,36], onde os autores compararam a outros catalisadores metálicos e ligas metálicas e encontraram na Pt uma melhor atividade para a RRO na ausência de traços de boroidreto, assim como para os catalisadores Au e Ag. Entretanto, em concentrações traço desses íons, os autores observaram a perda de atividade catalítica desses catalisadores enquanto que o catalisador a base de óxido mostrou considerável estabilidade. Resultados semelhantes foram reportados por Verna et al. [15,37] e Wang e Xia [27].

Outra classe de catalisadores estudada por diferentes autores para a RRO trata-se da utilização de metalofalocianinas que têm sido usadas em baterias de Ni-

MH [38], células a combustível de metanol direto (DMFC) [39] e células a combustível de boroidreto direto (DBFC) [40,41]. Ma et al. [40,41] estudaram a utilização de ftalocianinas de ferro e cobalto, respectivamente, (PcFe e PcCo) como catalisadores catódicos para a reação de redução de oxigênio em DBFC, onde encontraram bons resultados como: notável capacidade eletrocatalítica para a RRO e considerável tolerância tanto para a eletrooxidação quanto hidrólise catalítica de íons de boroidreto.

Dentre as diversas alternativas para utilização em cátodos de células de boroidreto direto, destacam-se os catalisadores macrociclos, principalmente, os porfirínicos como M – TMPP (M = Fe,Co) [42] que sendo comparado com Ag/C, Ni/C e Pt/C, mostrou-se bastante eletroativo em soluções com ausência de íons boroidreto, assim como mostra a seqüência: Pt > FeTMPP > Ag > Ni. Entretanto, na presença de BH_4^- , tanto o catalisador Pt quanto Ag mostraram baixíssimas capacidades de tolerância a esse íon, enquanto que o catalisador FeTMPP mostrou uma elevada tolerância a esse material na ordem: FeTMPP > Ag > Ni > Pt. Sobre estes resultados, os autores concluíram que com a utilização dos catalisadores com maior tolerância aos íons boroidreto reduz drasticamente o custo com catalisadores na célula de boroidreto.

Uma alternativa que têm sido bastante estudada [43] está baseada na utilização do tratamento térmico em materiais macrociclos onde foi mostrado que o efeito desse tratamento é satisfatório para promover a reação de redução de oxigênio diretamente a água por um mecanismo via 4 elétrons. Estudos sobre macrociclos de ferro e cobalto tratados termicamente mostram que a RRO na presença dessas espécies é aumentada significativamente, que segundo Joyner et

al. [44] é provocado pela existência de espécies M-N (com M = Fe,Co) a distâncias aproximadas a 1.95 Å a médias temperaturas.

Bezerra et al. [45] concluiu que os catalisadores macrociclos tratados termicamente apresentam-se como uma alternativa viável para a utilização em catodos de células a combustível, todavia, necessitam ainda de um melhor entendimento sobre a natureza catalítica e mecanística desses materiais.

1.2.4 Efeito da Temperatura

Diversos autores têm estudado o efeito da temperatura de operação nas DBFC [21,47] observando que em diversas faixas de temperatura esse tipo de célula pode ser utilizada para aplicações portáteis.

Outros autores [9,46,47,49] trabalharam a influência da temperatura nas condições de operação da DBFC em diversas faixas que variavam entre 20°C e 85°C. Observaram que um melhor desempenho nas células estava proporcionado com um aumento em sua temperatura de operação devido a um melhor transporte carga-massa além de uma melhor cinética de reação de oxidação de boroidreto de sódio, aumento na condutividade da solução contendo boroidreto/hidróxido. Apesar desses efeitos positivos, podemos destacar ainda os efeitos negativos do aumento da temperatura, tais como: aumento do efeito do cruzamento e hidrólise catalítica do boroidreto [50]. Além desses fatores negativos também foram detectadas por Li et al. [48] altas quantidades de hidrogênio por processo de evolução que diminuía consideravelmente a performance da célula. Tais efeitos negativos mostram que para as DBFC se sobressaem aos positivos, segundo Cheng e Scott [51].

1.2.5 A Reação de Redução de Oxigênio (RRO)

A redução eletroquímica de oxigênio molecular mostra-se importante no tocante ao desenvolvimento de aparelhos estacionários e/ou portáteis como baterias, células a combustível e em diversos outros processos electrocatalíticos de produção industrial de novos materiais. O interesse no estudo da redução de oxigênio é importante, pois na geração eletroquímica de energia essa reação ocorre e pode ser controlada afetando diretamente o desempenho da pilha, célula ou outro aparato eletroquímico utilizado. Também, nas últimas décadas esses sistemas tem sido estudado por conta da questão ambiental ainda que podem suprir demanda energéticas no futuro.

Uma pilha termelétrica consiste de um anodo onde o combustível é oxidado e um catodo que precisa reduzir, comumente, oxigênio molecular é utilizado. O oxigênio é colocado na célula na forma de ar. Os dois eletrodos são separados por uma membrana trocadora de íons.

Para as células a combustível, a reação de redução de oxigênio tem sido foco de muita atenção devido a sua complexidade tanto do ponto e vista mecanístico quanto do ponto de vista cinético. E são vários os fatores que contribuem para isso:

- ✓ A lenta reação de redução de oxigênio comparada com a oxidação do combustível;
- ✓ A faixa bastante anódica onde a reação situa-se, onde a maioria dos metais forma óxidos, tornando-se inativos, cataliticamente;
- ✓ O potencial de redução reversível é próximo a outras reações eletródicas, tornando o mecanismo da reação ainda mais complexo.

A reação de redução de oxigênio pode ocorrer por dois mecanismos gerais, como mostram as equações abaixo:

1. MECANISMO DIRETO

Meio alcalino:

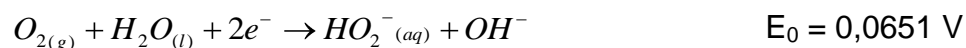


Meio ácido:



2. MECANISMO PERÓXIDO

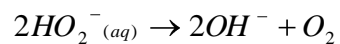
Meio alcalino:



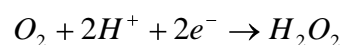
Seguido da reação de redução do íon peróxido,



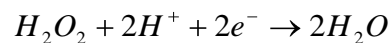
Ou por uma reação de decomposição do peróxido,



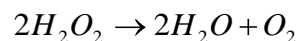
Meio ácido:



Seguida por:



Ou por:



CAPÍTULO 2

Objetivos

OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo principal estudar a reação de redução de oxigênio sobre os eletrodos a base de tetrametóxfenilporfinas de Fe e Co tratados termicamente e suportados sobre carbono para aplicação em catodos de células à combustível de boroidreto direto (DBFC). Sendo que, para isso, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- ✓ Caracterizar eletroquimicamente os eletrodos de FeTMPP/C – 5% e CoTMPP/C – 5% tratados termicamente para a reação de redução de oxigênio em solução de hidróxido de potássio 1 mol.L^{-1} utilizando a técnica de voltametria cíclica com eletrodo disco-anel rotatório (RRDE);
- ✓ Verificar o desempenho do eletrodo FeTMPP/C – 5% e Pt/C – 20% frente à reação de redução de oxigênio (RRO) em presença de traços de boroidreto para avaliar o efeito tolerante dos eletrodos com o fator do cruzamento do combustível.
- ✓ Verificar o desempenho dos eletrodos de FeTMPP/C – 5% e Pt/C – 20% para a reação de redução de oxigênio (RRO) em presença de traços de boroidreto e sua dependência com a temperatura específica.

CAPÍTULO 3

Parte Experimental

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Experimentos em Meia-Célula

3.1.1 Meia-Célula Utilizada

As medidas em meia-célula foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional de dois compartimentos, totalmente confeccionada em vidro Pyrex[®], representada na figura abaixo:

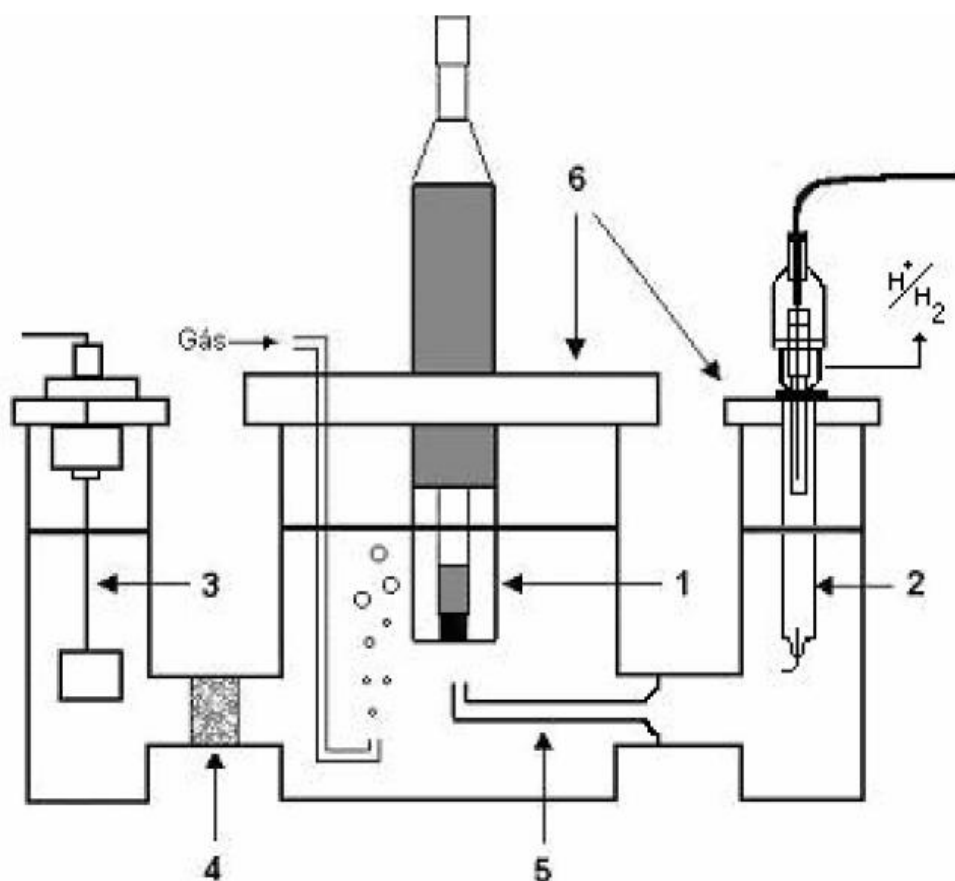


Figura 3.1: Diagrama esquemático da célula eletroquímica para medidas de meia-célula em soluções KOH 1 mol L⁻¹. 1) Eletrodo de trabalho; 2) Eletrodo de referência; 3) Eletrodo auxiliar; 4) Placa de vidro sinterizado; 5) Capilar de Luggin; 6) Tampas de Teflon[®].

Uma folha de platina de área, aproximadamente, 2cm^2 (Degussa S.A.) soldada a um fio do mesmo metal e um eletrodo de mercúrio-óxido de mercúrio (Hg/HgO) preparadas com a mesma solução do eletrólito suporte ($\text{KOH } 1 \text{ mol.L}^{-1}$) foram utilizadas como eletrodo auxiliar e referência, respectivamente.

3.1.2 Equipamentos

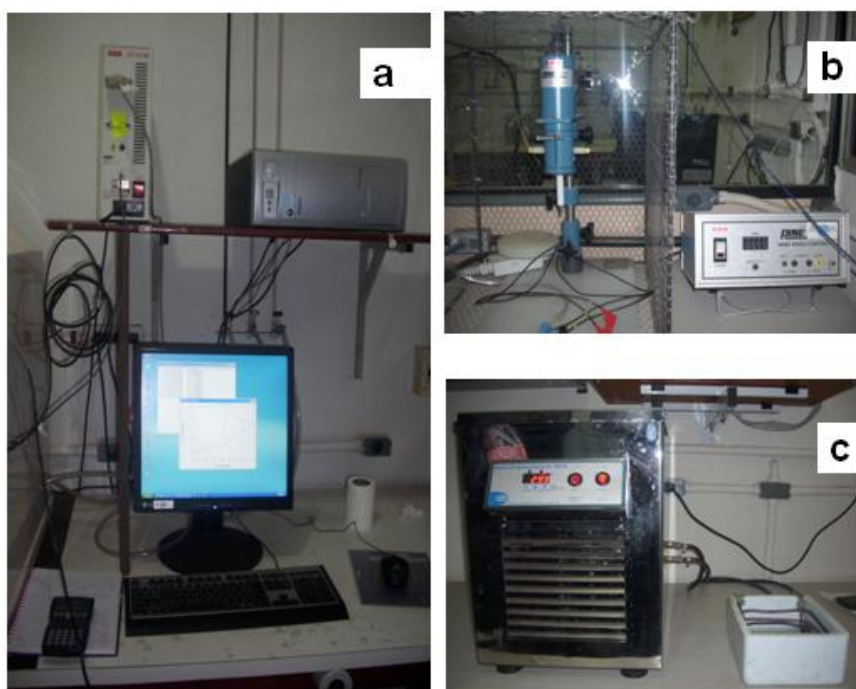


Figura 3.2: Equipamentos e montagens utilizados

As medidas voltamétricas foram realizadas com auxílio de um potenciostato modelo CV-50W (Bioanalytical System) acoplado a um microcomputador (Figura 3.2a) e as medidas de com a técnica de eletrodo de disco rotatório (RRE) e as velocidades de rotação dos eletrodos de trabalho foram controladas através de um sistema modelo AFASR (Pine Instruments Company) (Figura 3.2b).

Para as medidas eletroquímicas com a dependência da temperatura, foram realizadas com o auxílio de um Banho Maria com Refrigeração Ultratermostatizado (modelo SL-152) da SOLAB CIENTÍFICA (Figura 3.2c).

✓ Experimentos com dependência de temperatura

Nas medidas com variação de temperatura, a célula eletroquímica foi colocada dentro de outro banho constituído por uma caixa com isolamento térmico circundado internamente por uma serpentina de cobre, como mostra a Figura 3.3, por onde o sistema recebia calor do equipamento conferido por um termômetro.

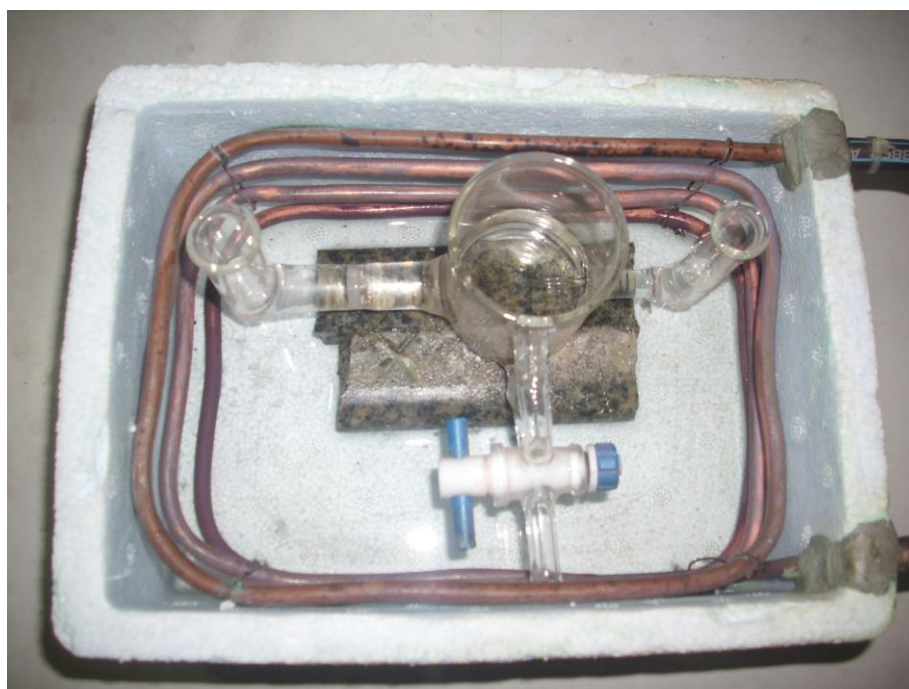


Figura 3.3: Banho térmico externo para colocação da célula.

3.1.3 Catalisadores

Neste trabalho foram utilizados os eletrodos de trabalho à base de platina suportada a 20% sobre carbono (Pt/C – 20%) e eletrodos porfirínicos de ferro e cobalto tratados termicamente a 850°C a 5% suportados sobre carbono.

✓ Preparação dos Catalisadores porfirínicos (FeTMPP/C e CoTMPP/C)

Os eletrodos tetrametóxfenilporfirina de ferro e de cobalto foram preparados pelo método de impregnação. Acetato de cobalto, $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, e sulfato de ferro, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, foram dissolvidos em metanol sob agitação térmica com a adição de carbono de alta área superficial (760 m^2/g). A mistura foi dissecada e homogeneizada a temperatura de 60°C em banho-maria sendo levada ao aquecimento em um tubo de quartzo por 5 horas de contínuo fluxo de argônio a uma temperatura de 850°C. O material então foi novamente homogeneizado e levado a atmosfera de argônio até atingir a temperatura ambiente.

✓ Preparação do Eletrodo de Trabalho

Os eletrodos de Pt/C – 20%, FeTMPP/C – 5%, FeTMPP/C – 5% (TT 850°C), CoTMPP/C – 5% e CoTMPP/C – 5% (TT 850°C) foram depositados sobre um eletrodo de disco rotatório de carbono vítreo comercial (CV, Pine Instruments Company) com área geométrica circular de aproximadamente 0,22 cm^2 , seguindo o procedimento abaixo:

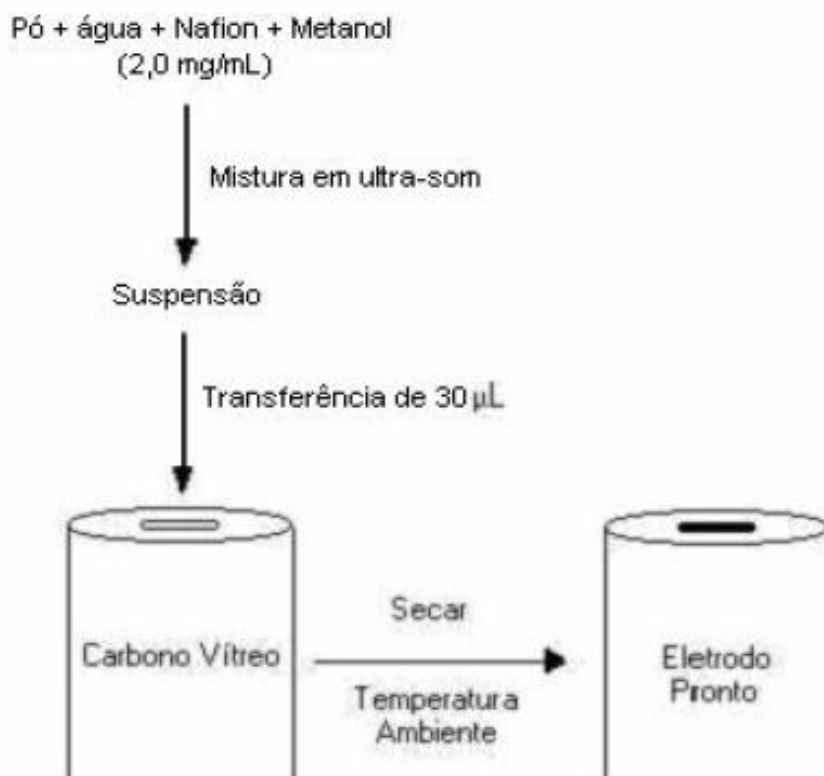


Figura 3.4: Diagrama de preparação dos eletrodos Pt/C, FeTMPP/C, CoTMPP/C e Au/C sobre o eletrodo CV.

3.1.4 Soluções e Reagentes

A água utilizada no preparo das soluções e lavagem dos materiais foi destilada em um destilador FANEM modelo 724 (São Paulo, SP) e purificada ($18.2 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$) e purificada em um sistema Milli-Q Academic (Millipore S.A. – São Paulo, SP) composto por um cartucho Q-Guard para purificação inicial, um cartucho Quantum para remoção de íons e um filtro Millipark-40 para remoção de partículas maiores que $0,22 \text{ }\mu\text{m}$ e prevenção de recontaminação do sistema no ponto de coleta de água purificada.

Todos os reagentes utilizados no preparo das soluções foram de grau analítico hidróxido de potássio (Merck), boroidreto de sódio (Merck) e Nafion[®] (Aldrich, solução a 5,5% em peso de Nafion[®] na forma H⁺ em álcoois alifáticos e 10% de água).

Para o estudo da reação de oxidação de boroidreto sobre os eletrodos, as soluções analíticas foram saturadas com gás nitrogênio do tipo 4.6 Gases Especiais da White Martins (São Luis, MA), para eliminação da interferência do oxigênio nas curvas corrente-potencial. Para o estudo da reação de redução de oxigênio, as soluções eletrolíticas foram saturadas com gás oxigênio 4.0 Gases Especiais da White Martins (São Luis, MA).

3.1.5 Limpeza das Vidrarias

Antes de cada experimento os materiais de vidro eram mergulhados primeiramente numa solução concentrada de permanganato de potássio (KMnO₄) e posteriormente mergulhada em uma solução piranha (H₂O₂:H₂SO₄ v/v) por algumas horas. Finalmente os materiais eram lavados com água purificada (Milli-Q, Millipore) e guardados.

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussão

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Experimentos em Meia – Célula

4.1.1 Caracterização Eletroquímica dos Eletrodos FeTMPP/C e CoTMPP/C Tratados Termicamente.

Os eletrodos macrociclos tratados termicamente FeTMPP/C e CoTMPP/C foram estudados por Tanaka *et. al.* [43]. Para os macrociclos sem tratamento térmico, onde o mesmo mostra que em meio alcalino podem ser observados picos próximos a 0,1 V vs SCE para eletrodos porfirínicos de cobalto e picos redox para o eletrodo porfirínico de ferro próximos a -0,7V, tais efeito podem estar associados, provavelmente, ao envolvimento dos centros metálicos. Resultados similares foram encontrados por Shigera e Anson [53] onde foram observadas mudanças nas posições dos picos redox influenciados pela variação do pH.

Para o eletrodo de Pt/C foram encontrados voltamogramas típicos em meio alcalino em recentes estudos [54], onde os mesmos apresentam regiões bem definidas: uma região onde ocorre adsorção e dessorção de hidrogênio, uma segunda de dupla camada que funciona como capacitor e uma terceira região de adsorção de espécies oxigenadas na superfície do catalisador nobre.

4.2.2 Redução de Oxigênio Sobre Eletrodos Pt/C, FeTMPP/C e CoTMPP/C

4.2.2.1 Medidas de eletrodo de disco-anel rotatório na ausência de boroidreto

Na Figura 4.1 é apresentada uma comparação entre as curvas de polarização do eletrodo disco-anel rotatório para a reação de redução de oxigênio sobre os

eletrodos Pt/C - 20% E-TEK, FeTMPP/C - 5% e CoTMPP/C - 5% registrados a uma velocidade de rotação do eletrodo (ω) de 1600 rpm, com tempo de polarização de 30 s em cada potencial aplicado, em soluções aquosas KOH 1,0 mol/L saturadas com O₂. Os resultados mostraram que os potenciais iniciais da reação de redução de oxigênio foram localizadas em aproximadamente -15 mV, -40 mV e -50 mV Hg/HgO para os eletrodos Pt/C, CoTMPP/C e FeTMPP/C, respectivamente, e correntes difusionais limites atingidas em potenciais próximos a -0,3 V para o eletrodo Pt/C, -0,2V para o eletrodo CoTMPP/C e para o eletrodo FeTMPP/C foram observados dois processos difusionais, sendo o primeiro próximo a -0,3V e o segundo próximo a -0,5V.

Os resultados obtidos na Figura 4.1, que apresenta medidas de disco-anel rotatório para os catalisadores FeTMPP/C, onde, para este, observamos dois processos difusionais onde o primeiro processo indica uma elevada formação de peróxido entre -0,1V e -0,6V, indicando que nessa faixa de potencial a reação ocorre via um mecanismo $2e^-$. Entretanto, em potenciais menores que -0,4V observamos que o mecanismo da reação é alterado, pois nessa faixa ocorre uma mudança no estado de oxidação de Fe^{III} para Fe^{II}, conduzindo a reação para um mecanismo via $4e^-$, o que pode ser confirmado pela diminuição de peróxido observado no eletrodo anel e para o eletrodo CoTMPP/C observa-se que a reação ocorre envolvendo a formação de peróxido, ou seja, o mecanismo $2e^-$, em toda a faixa de potencial estudada. Além disso, a Pt é reconhecidamente superfície que catalisa a RRO por meio de processos envolvendo 4 elétrons. Notadamente, superfícies de metais nobres são reconhecidas pela elevada atividade eletrocatalítica, devido principalmente à sua estereoquímica favorável (orbitais d). Assim sendo, a ordem da

atividade electrocatalítica para a RRO em solução KOH 1,0 mol L⁻¹ observada decresce na ordem Pt/C > CoTMPP/C > FeTMPP/C.

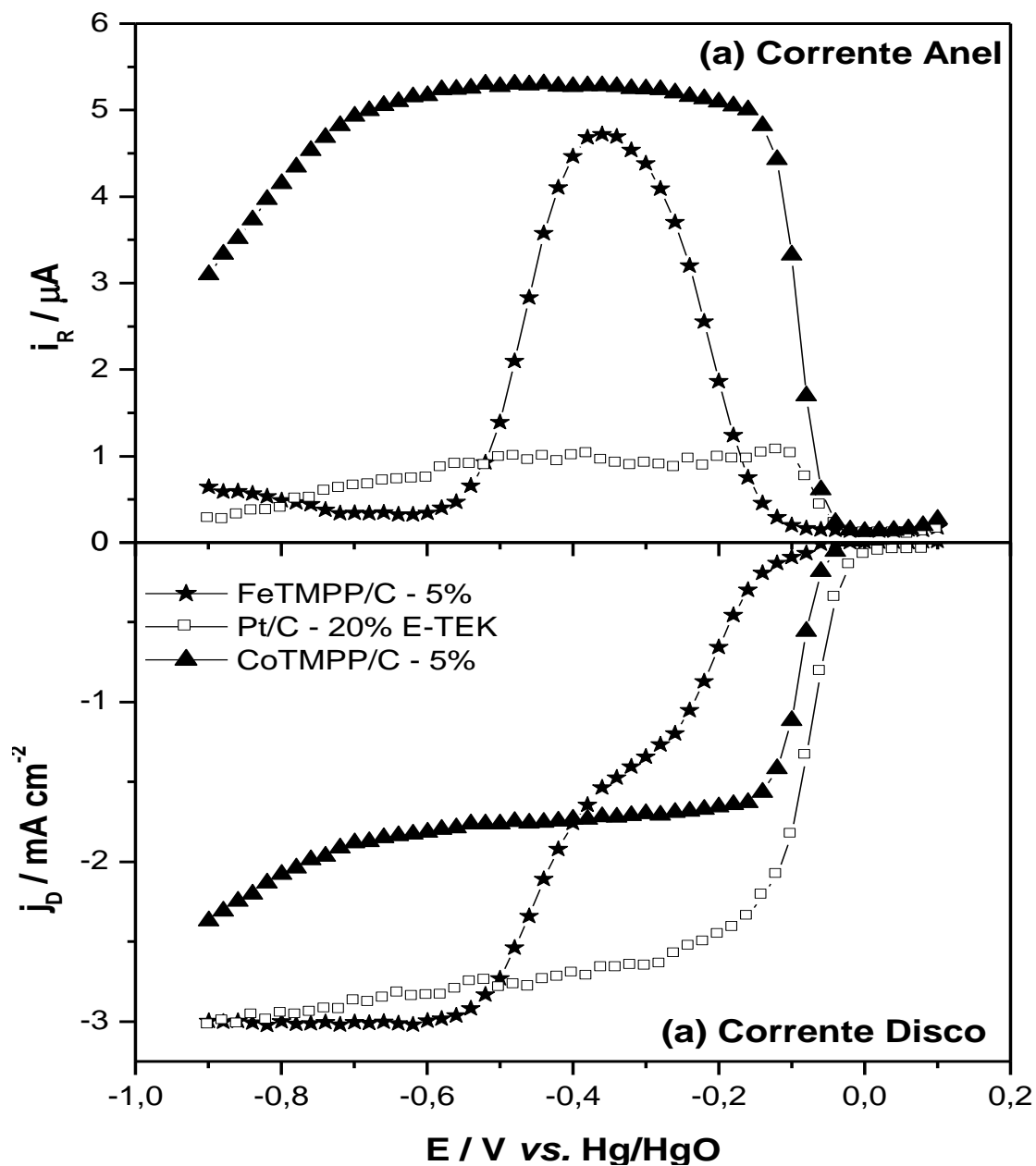


Figura 4.1: Curvas de polarização para a RRO sobre os eletrodos Pt/C, CoTMPP/C e FeTMPP/C em soluções aquosas KOH 1,0 mol L⁻¹ saturadas com O₂, f = 1600 rpm, t = 30s de polarização com $\Delta E = 20$ mV, temperatura ambiente.

Na Figura 4.2 são apresentadas curvas de polarização da reação RRO sobre o eletrodo FeTMPP/C para as diferentes velocidades de rotação do eletrodo. A RRO sobre catalisadores suportados e ancorados sobre eletrodo de carbono vítreo foi analisada de acordo com uma cinética de primeira ordem com relação ao oxigênio dissolvido, onde a densidade de corrente (j), num dado potencial, está relacionada com a velocidade de rotação do eletrodo (Ω), segundo a equação (8) de Koutecky-Levich [57] .

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} \quad (8)$$

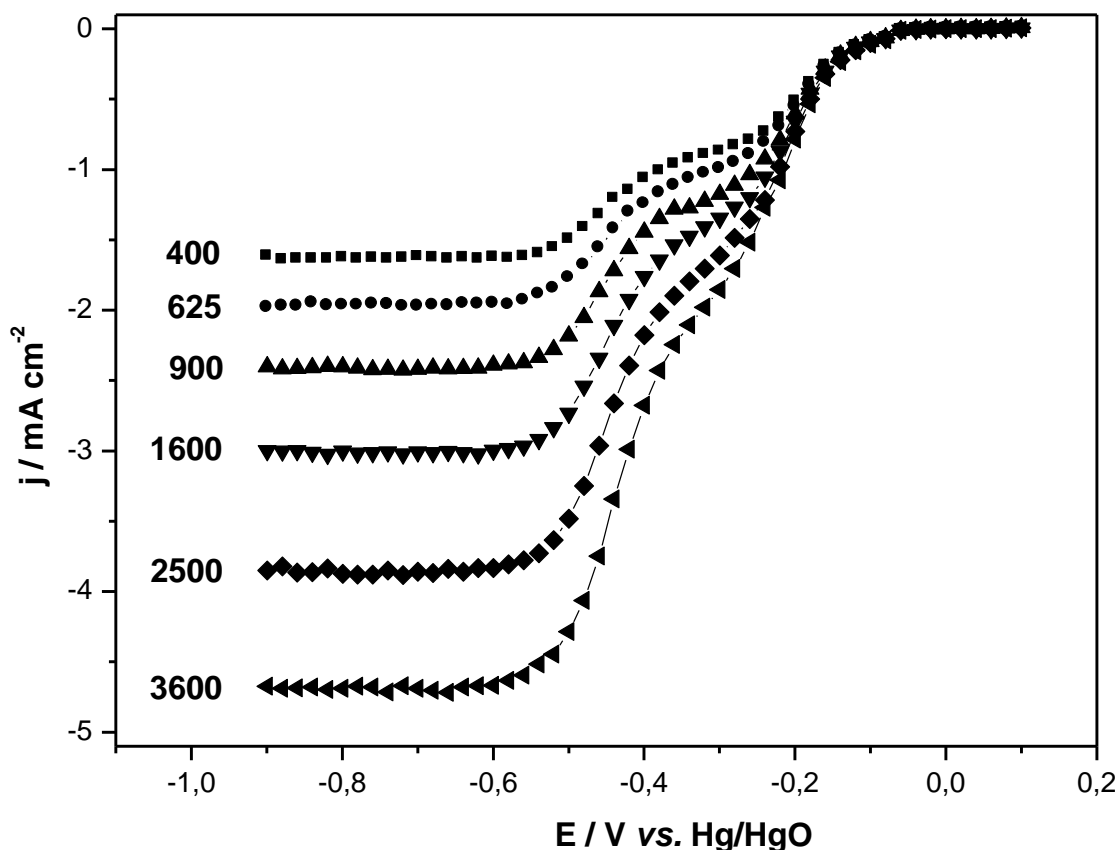


Figura 4.2: Curvas de polarização da RRO registradas a diferentes velocidades de rotação do eletrodo FeTMPP/C (Ω) em soluções KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $t = 30\text{s}$ de polarização com $\Delta E = 20 \text{ mV}$, temperatura ambiente.

onde j é a densidade de corrente medida, j_k é a densidade de corrente cinética, j_d^{filme} é a densidade de corrente limite no filme de Nafion[®] e j_d é a densidade de corrente de difusão no eletrodo definida pela equação de Levich [55]:

$$j_d = 0,20nFD^{2/3}Cov^{-1/6}\Omega^{1/2} \quad (9)$$

nesta equação (9) n é o numero de elétrons envolvidos na reação por molécula reagente, F é a constante de Faraday ($96.487 \text{ C mol}^{-1}$), D , C_0 e ν são respectivamente, coeficiente de difusão ($1,93.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$), solubilidade da espécie eletroativa ($1,26.10^{-6} \text{ mol.cm}^{-3}$), viscosidade cinemática da solução ($1,01.10^{-2} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$) e (Ω) é a velocidade de rotação do eletrodo, em rpm [56].

Para verificar a mudança no mecanismo reacional, os dados das curvas de polarização da RRO sobre FeTMPP/C solução KOH 1,0 mol/L (Figura 4.2) foram construídos gráficos do inverso da corrente difusional (j_d^{-1}) pelo inverso da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo ($\Omega^{-1/2}$) em diferentes potenciais, bem como a comparação entre os eletrodos no intervalo de -0,6V a -0,24V que é mostrada na Figura 4.3.

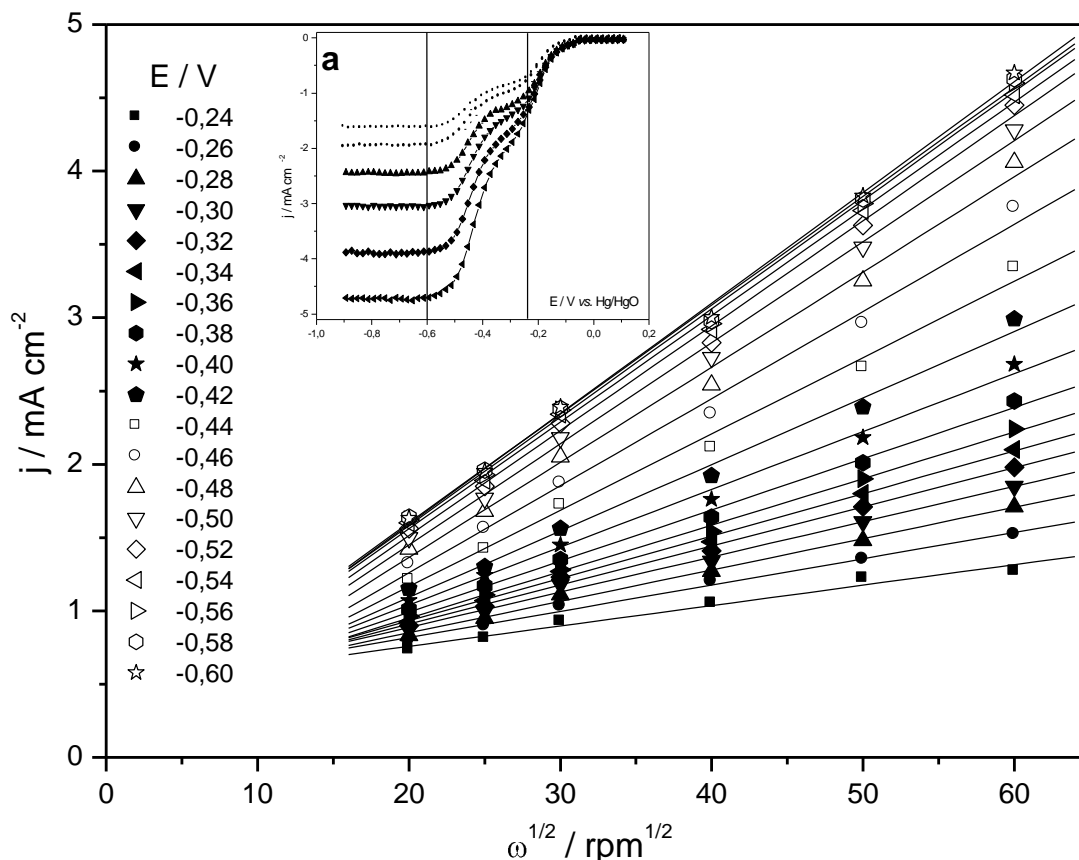


Figura 4.3: Gráficos de Koutecky-Levich para a RRO sobre eletrodos de FeTMPP/C em diferentes potenciais (a) faixas de potenciais estudadas.

A linearidade e o paralelismo entre as retas para os diferentes potenciais indicam que o número de elétrons por molécula reagente não mantém constante na faixa de potencial estudada. Sendo que, na faixa de potencial compreendida entre -0,24V e -0,42V a reação processa-se via 2 e^- e na faixa que compreende -0,44 a -0,60, o mecanismo reacional envolve 4 e^- por molécula.

Na Figura 4.4 são apresentadas medidas de disco-anel rotatório para os catalisadores FeTMPP/C com tratamento térmico a 850 °C e sem tratamento térmico em atmosfera de argônio além do eletrodo Pt/C e XC – Vulcan. Podemos verificar que o eletrodo FeTMPP/C sem tratamento térmico apresenta-se como discutido na Figura 4.1, entretanto, observa-se que em potenciais entre -0,3V e -0,4V existe uma interseção entre as curvas mostrando o mecanismo processando-se com formação de íons peróxido (mecanismo via 2 elétrons) com uma estabilidade de corrente com

formação desses íons até potenciais próximos a $-0,5$ V como principal produto, enquanto que, o eletrodo FeTMPP/C após tratamento térmico obtém aumento significativo em sua atividade catalítica provocando a RRO diretamente a água (mecanismo via 4 elétrons) com um máximo de corrente no anel em potenciais próximos a $0,4$ V e além disso, como o eletrodo Pt/C em diversos estudos [54] catalisa a RRO por meio de processos envolvendo 4 elétrons observamos valores de densidades de corrente muito próximos. Assim sendo, a ordem da atividade electrocatalítica para a RRO em solução KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ observada decresce na ordem Pt/C > FeTMPP/C (TT 850 °C) > CoTMPP/C (Figura 4.1), deste modo, este trabalho passa a comparar a RRO apenas sobre eletrodos FeTMPP/C tratado termicamente a 850 °C e Pt/C.

Como a RRO sobre o eletrodo Pt/C processa-se por um mecanismo via 4 elétrons majoritariamente, por molécula reagente, podemos verificar através do paralelismo entre a reta para o eletrodo FeTMPP/C sem tratamento e FeTMPP/C tratado termicamente que os mesmos também processam a RRO via redução pelo mecanismo via 4 elétrons, reduzindo O_2 diretamente a água a partir do potencial $-0,4\text{V}$ para potenciais menores, como pode ser visto na Figura 4.6 obtida com dados extraídos das Figuras 4.5 e 4.2 para ambas os eletrodos contendo o FeTMPP/C antes e após tratamento térmico.

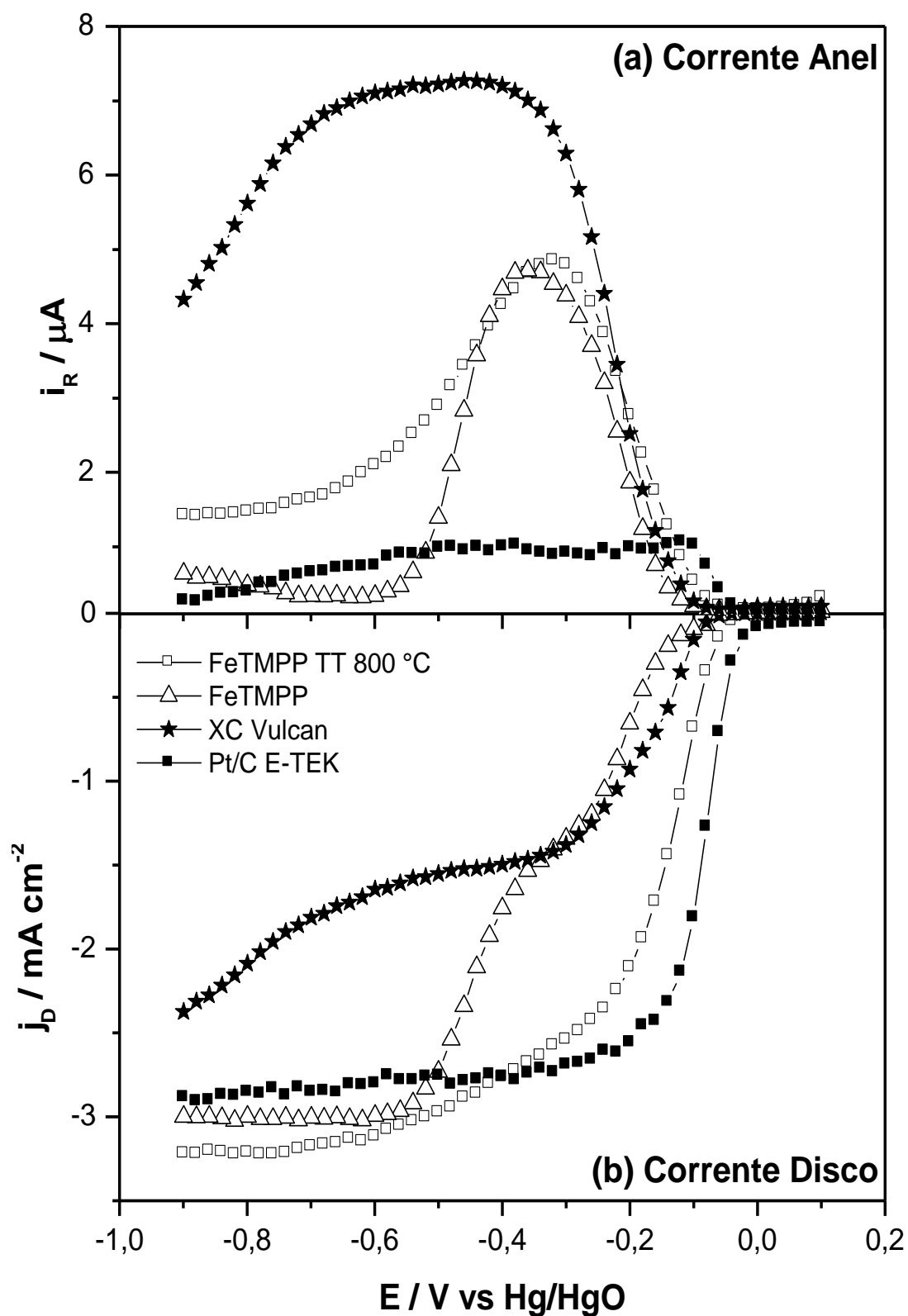


Figura 4.4: Curvas de polarização e disco-anel rotatório para a RRO sobre os eletrodos XC-Vulcan, Pt/C, FeTMPP/C e FeTMPP/C (TT 850 °C) em soluções aquosas KOH 1,0 mol L⁻¹ saturadas com O₂, f = 1600 rpm, t = 30s de polarização com $\Delta E = 20$ mV, temperatura ambiente.

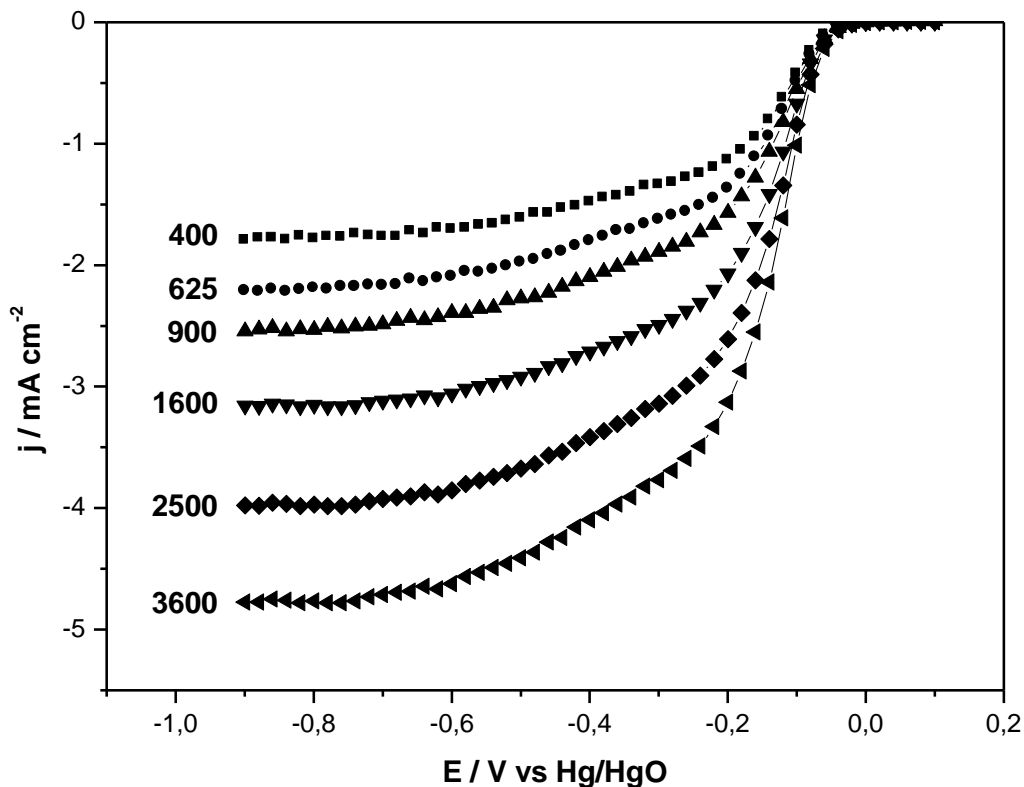


Figura 4.5: Curvas de polarização da RRO registradas a diferentes velocidades de rotação do eletrodo FeTMPP/C (TT 850°C) (Ω) em soluções KOH 1,0 mol L⁻¹, $t = 30$ s de polarização com $\Delta E = 20$ mV, temperatura ambiente.

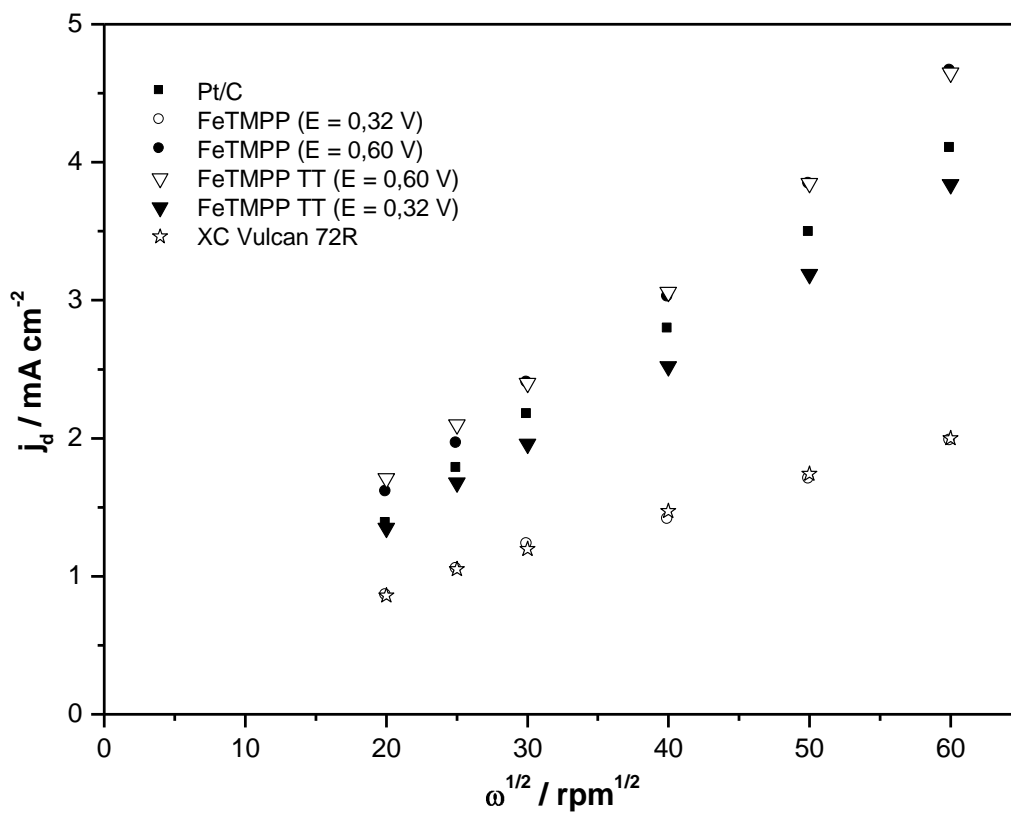


Figura 4.6: Gráficos de Koutecky-Levich para a RRO sobre eletrodos de XC Vulcan, FeTMPP/C e FeTMPP/C (TT 850°C) no potencial 0,43V vs Hg/HgO.

Efeito da temperatura específica sobre a atividade catalítica dos eletrodos Pt/C e FeTMPP na ausência de íons boroidreto

As Figuras 4.7 e 4.8 apresentam as curvas de redução de oxigênio sobre os eletrodos Pt/C e FeTMPP/C com tratamento, respectivamente, a diferentes temperaturas no intervalo de 20°C a 80°C, respectivamente, a uma velocidade de rotação do eletrodo de 1600 rpm em uma solução KOH 1 mol.L⁻¹ saturada com O₂. Observa-se que na temperatura de 60°C, as curvas de polarização de ambos os eletrodos apresentam densidades de corrente de difusão quase que constantes e que na temperatura de 80°C percebe-se uma distinta diminuição na densidade de corrente para os eletrodos.

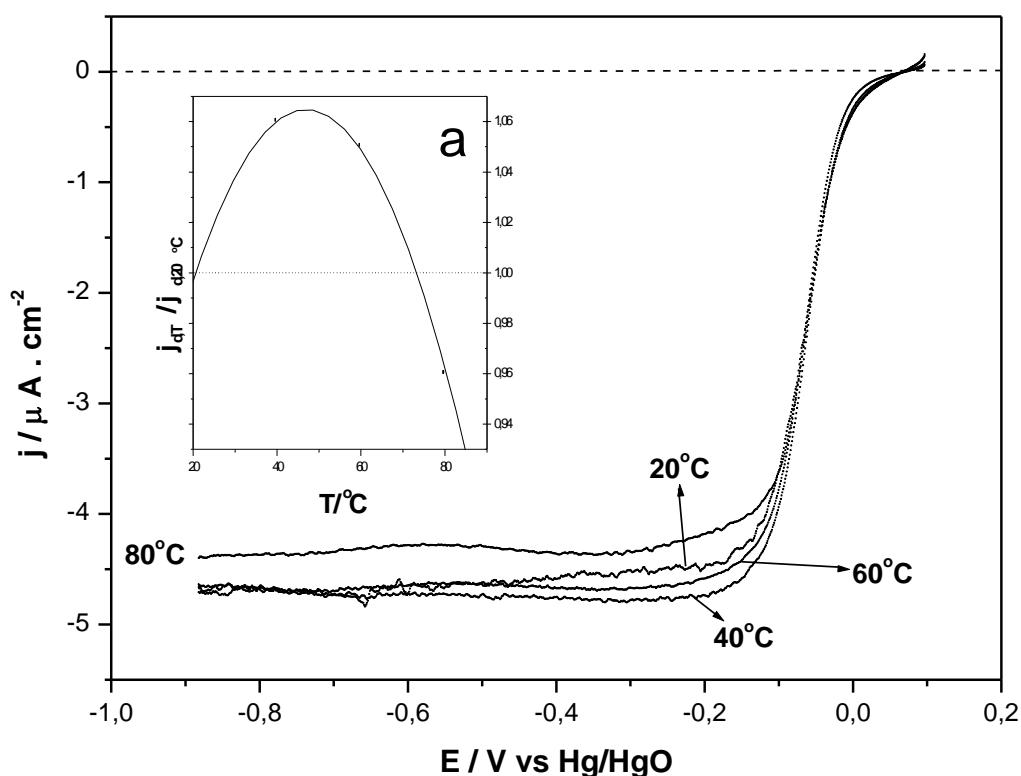


Figura 4.7: Curvas de polarização da reação de redução de oxigênio sobre o eletrodo Pt/C em função da temperatura. (a) dependência da temperatura com a densidade de corrente normalizada com a temperatura de 20°C, a uma velocidade de 5 mV.s⁻¹, 1600 rpm em solução KOH 1,0 mol/L.

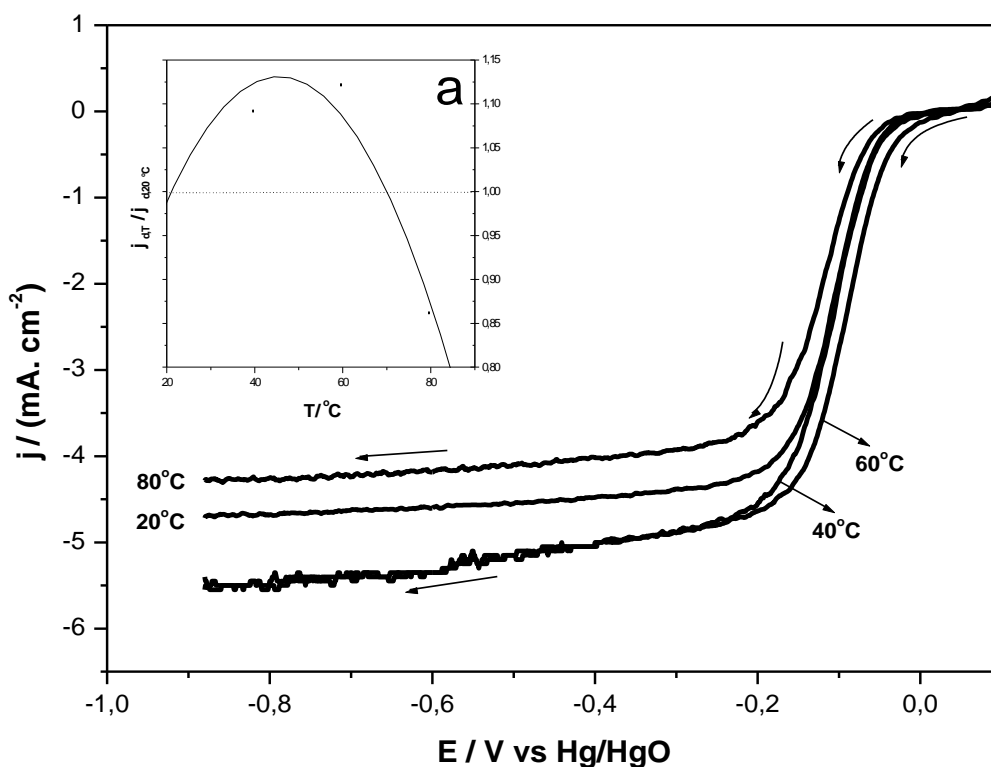


Figura 4.8: Curvas de polarização da reação de redução de oxigênio sobre o eletrodo FeTMPP/C com tratamento em função da temperatura. (a) dependência da temperatura com a densidade de corrente normalizada com a temperatura de 20°C, a uma velocidade de $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 1600 rpm em solução KOH 1,0 mol/L.

Para melhor entendimento da dependência da densidade de corrente difusional com temperatura, inicialmente devemos examiná-los com os parâmetros físico-químicos na equação de Levich:

$$j_{d,RDE} = 0,620nFAD^{2/3}v^{-1/6}Co\Omega^{1/2} \quad (10)$$

A dependência da temperatura com o coeficiente de difusão do gás dissolvido é descrito pela relação da temperatura, T (em $^\circ\text{C}$), e a viscosidade dinâmica, η [57]:

$$D = \frac{T}{\eta} \quad (11)$$

A equação 4.11 pode ser substituída na equação de Levich (equação 8) em que a viscosidade cinemática pode também ser expressada pela relação da viscosidade pela densidade do eletrólito, ρ :

$$v = \frac{\eta}{\rho} \quad (11)$$

Considerando que c_o é a concentração de gás oxigênio dissolvida a certa pressão parcial, onde o sistema de trabalho é um sistema aberto, podemos considerar que a dependência da temperatura com a densidade de corrente difusional pela equação abaixo baseada nas equações (10), (11) e (12):

$$j_d = \frac{T^{2/3} \rho^{1/6}}{\eta^{5/6}} c_o (1 - p_{H_2O}) = P_T c_o (1 - p_{H_2O}) \quad (13)$$

As Figuras 4.7a e 4.8a mostram a dependência das densidades de corrente difusional com a temperatura, normalizada a 20°C, para a RRO como determinado pela equação (7), onde c_T é a concentração de oxigênio dissolvido a uma temperatura T e p_T é uma constante que relaciona a temperatura, densidade do eletrólito e viscosidade cinemática. Isto é, assumindo que a viscosidade depende da temperatura, podemos considerar que a solubilidade do oxigênio e da densidade da base diluída é a mesma para a água pura [58].

$$\frac{j_{d,T}}{j_{d,20^\circ C}} = \frac{P_T c_T (1 - p_{H_2O,T})}{P_{20^\circ C} c_{20^\circ C} (1 - p_{H_2O,20^\circ C})} \quad (14)$$

De acordo com essa relação, a densidade de corrente difusional permanece quase que constante nas temperaturas de 20°C a 60°C, com um máximo de corrente em, aproximadamente, 50°C para ambos os eletrodos. As temperaturas acima de 60°C ocorrem rápidas diminuições nos valores de corrente, j_d , podendo ter ocorrido um rápido aumento na pressão de vapor da solução. Nesse aspecto, concordamos com Liu *et. al* [16], onde o efeito da diminuição de densidades de corrente com a temperatura são derivados da diminuição da viscosidade cinemática, concentração

de gás oxigênio dissolvido e aumento no coeficiente de difusão na superfície do eletrodo, como mostrado na Tabela 4.1.

A Figura 4.9 mostra a dependência da temperatura com a constante de velocidade segundo a equação de Arrhenius, equação 15:

$$\ln K_{O_2} = \ln(K_{O_2}^*) - \frac{E_A}{RT} \quad (15)$$

onde T é a temperatura, em Kelvin, R é constante dos gases ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), E_A é a energia de ativação em J mol^{-1} , K é constante de velocidade em m s^{-1} e K_{O_2} é a constante de velocidade absoluta do gás oxigênio.

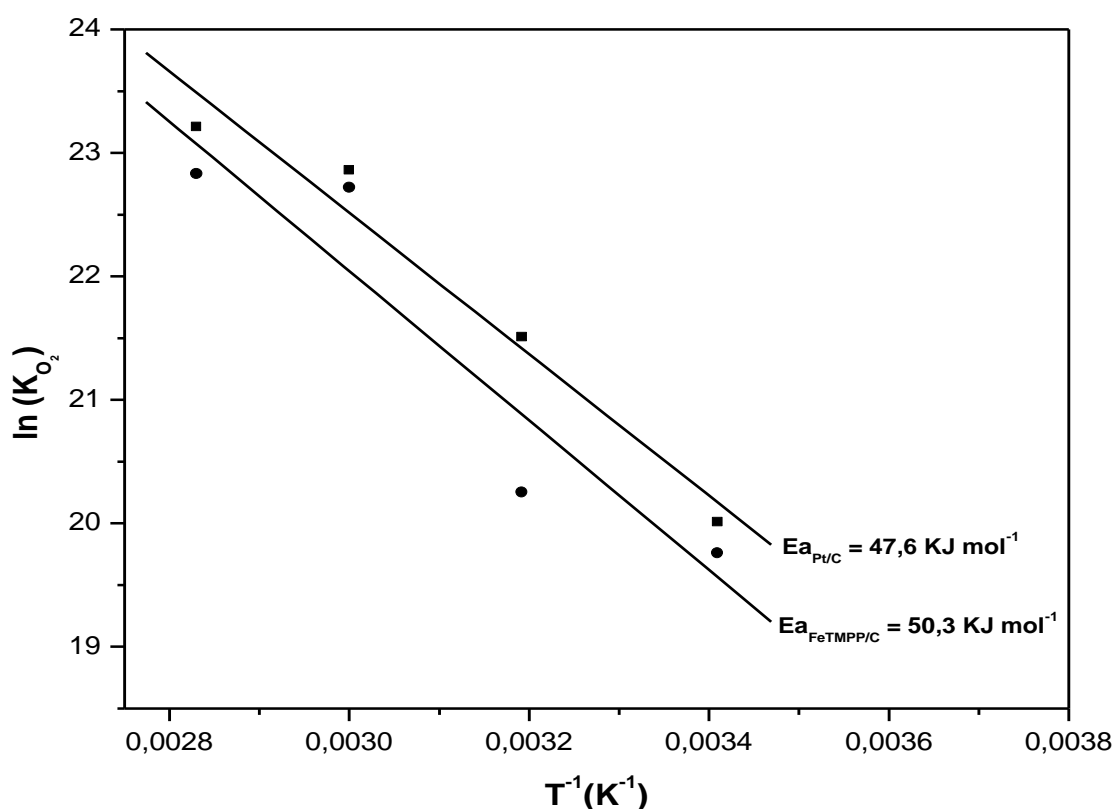


Figura 4.9: Curva de Arrhenius para a redução de oxigênio eletrocatalizada pelo eletrodo Pt/C e FeTMPP/C em solução KOH 1,0 mol/L.

Segundo dados extraídos da Figura 4.9 que mostra o gráfico $\ln(K)$ vs T^{-1} onde foram encontradas as energias de ativação para a RRO sobre os eletrodos Pt/C e FeTMPP/C em solução aquosa KOH 1,0 mol/L e os dados da constante de velocidade foram encontrados a partir dos dados extraídos na Tabela 4.1 que, respectivamente, são na ordem de 47,619 K J mol⁻¹ e 50,3 J mol⁻¹, o que nos representa segundo a equação de Arrhenius que quanto maior for a energia de ativação, E_a , maior será a variação da constante de velocidade com a temperatura.

Tabela 4.1: Efeito da temperatura sobre a concentração de oxigênio, viscosidade, coeficiente de difusão e constante de velocidade da RRO catalisada pelos eletrodos Pt/C e FeTMPP/C.

Temperatura (°C)	20	40	60	80
C_{O_2} (mol cm ⁻³) ^a	0,28	0,19	0,15	0,10
γ (cm s ⁻¹) ^a	0,0100	0,0065	0,0047	0,0016
D_{O_2} (cm ² s ⁻¹) ^a	2,0x10 ⁻⁵	3,2x10 ⁻⁵	4,8x10 ⁻⁵	6,3x10 ⁻⁵
$K_{O_2, Pt/C}$ (mol ⁻¹ cm ³ s ⁻¹) ^b	4,9x10 ⁸	8,1x10 ⁸	8,4x10 ⁹	1,2x10 ¹⁰
$K_{O_2, FeTMPP/C}$ (mol ⁻¹ cm ³ s ⁻¹) ^b	3,8x10 ⁸	6,2x10 ⁸	7,3x10 ⁹	8,2x10 ⁹

^aRef. [60]

^b Valores calculados a partir das Figuras 4.7 e 4.8.

4.2.2.2 Medidas de eletrodo de disco rotatório na presença de boroidreto

Na Figura 4.10 são mostradas as curvas de polarização para a reação de redução de oxigênio registradas sobre os eletrodos Pt/C e FeTMPP (TT) em soluções KOH 1,0 mol L⁻¹ contendo apenas NaBH₄ 10⁻⁷ mol L⁻¹. Podemos observar que a atividade eletrocatalítica do eletrodo FeTMPP/C praticamente não são afetadas pela presença do boroidreto no eletrólito, enquanto o perfil do eletrodo Pt/C, o deslocamento do potencial inicial da RRO para potenciais menos positivos foi bastante pronunciado, com a sua atividade eletrocatalítica sendo inferior à do eletrodo FeTMPP/C devido, principalmente, a elevada atividade catalítica da platina pra reação de redução de íons boroidreto.

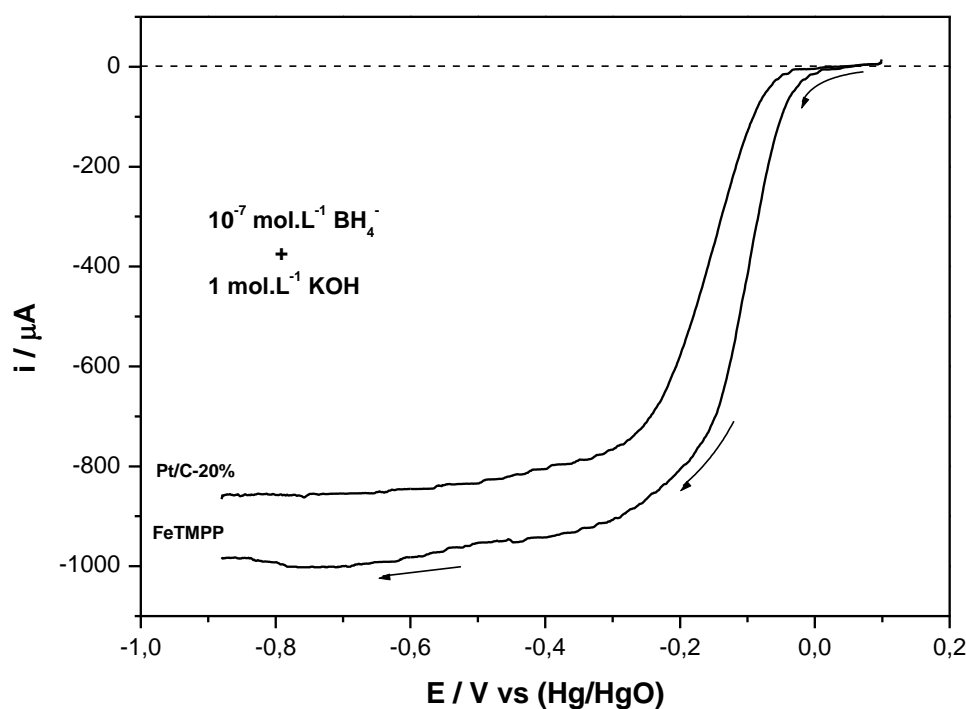


Figura 4.10: Curvas de polarização para a RRO sobre os eletrodos Pt/C e FeTMPP (TT 850°C) em solução KOH 1,0 mol L⁻¹ contendo NaBH₄ 10⁻⁷ mol L⁻¹, $f = 1600$ rpm, $v = 5,0$ mV s⁻¹, temperatura ambiente.

Como pode ser observado na Figura 4.11, a adição de íons boroidreto (BH_4^-) não influencia de forma significativa na densidade de corrente para a RRO em meio alcalino mostrando que o eletrodo FeTMPP/C é um eletrocatalisador tolerante à presença de boroidreto podendo ser atribuído à seletividade do catalisador frente à reação de redução de oxigênio em presença de BH_4^- , pois foi observado que o eletrodo FeTMPP/C não possui atividade catalítica frente à reação de oxidação de BH_4^- .

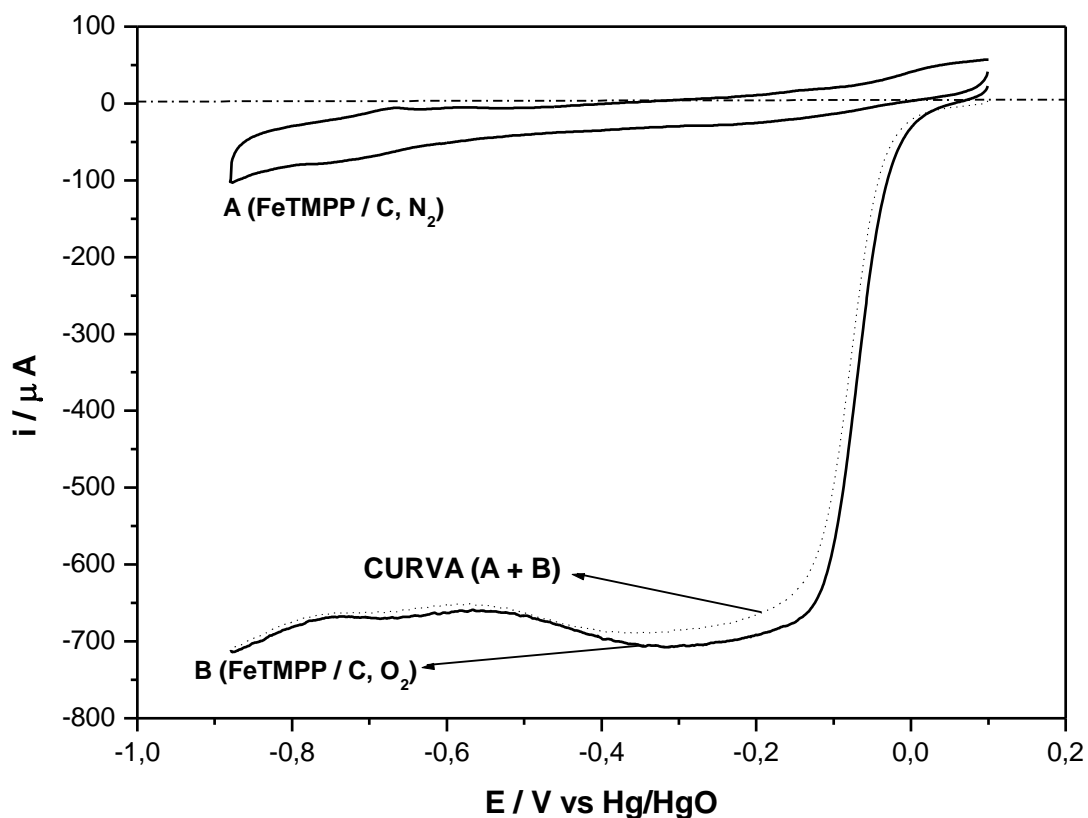


Figura 4.11: Curvas de polarização para a RRO sobre os eletrodos FeTMPP (TT) em solução KOH 1,0 mol/L contendo NaBH_4 10^{-4} mol/L, $f = 1600$ rpm, $v = 5,0$ mV s^{-1} , temperatura ambiente.

Diante disto, foi construída a Figura 4.12 que mostra a resposta do eletrodo Pt/C à adição de íons de boroidreto em concentrações traço, observa-se que ocorre considerável perda catalítica frente à reação de redução de oxigênio, devido à

notável capacidade catalítica da superfície de platina em catalisar a reação de hidrólise catalítica e a reação de oxidação do boroidreto [57]. O efeito negativo a RRO no eletrodo de platina em presença de íons BH_4^- pode ser explicado pela alta reatividade do boroidreto que desloca o sentido da reação para a rápida evolução de H_2 (hidrólise) na presença do BH_3OH^- , intermediário da reação, como é colocado no mecanismo proposto por Elder e Hicking [59] na equação (16):

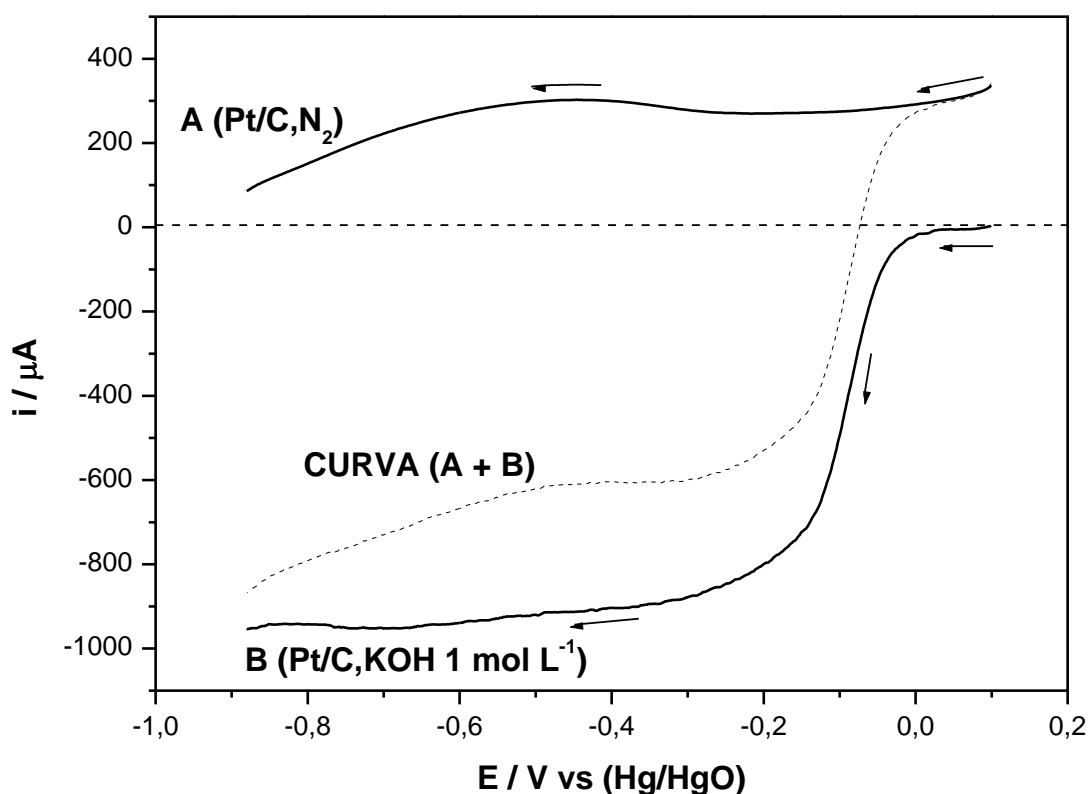
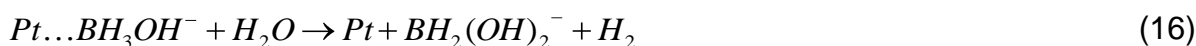


Figura 4.12: Curvas de polarização para a RRO sobre os eletrodos Pt/C em solução KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $\text{NaBH}_4 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $f = 1600 \text{ rpm}$, $v = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente.

O efeito altamente negativo da presença do boroidreto no eletrólito alcalino na RRO sobre o eletrodo Pt/C pode ser verificado na Figura 4.12 que mostra a dependência do potencial da reação de redução de oxigênio para uma densidade de

corrente de $0,01 \text{ mA cm}^{-2}$ em função da concentração de BH_4^- no eletrólito $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Enquanto isso, o eletrodo FeTMPP/C mostrou-se tolerante à presença de BH_4^- em solução, como pode ser observado nas Figura 4.13 onde, diferentemente do eletrodo Pt/C , a adição de BH_4^- não provocou mudanças significativas na curva de polarização da reação de redução de oxigênio.

Podemos observar uma diminuição pronunciada do potencial de aproximadamente 350 mV com o incremento da concentração de BH_4^- para o eletrodo Pt/C em soluções $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para uma concentração BH_4^- de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Em condições similares, as perdas de voltagem para eletrodo FeTMPP/C podem ser consideradas praticamente constantes e nulas, como pode ser visto na curva que mostra a soma das curvas contendo oxigênio e outra contendo apenas nitrogênio em toda a faixa de concentração estudada, mostrando sua inatividade catalítica frente à presença de boroidreto.

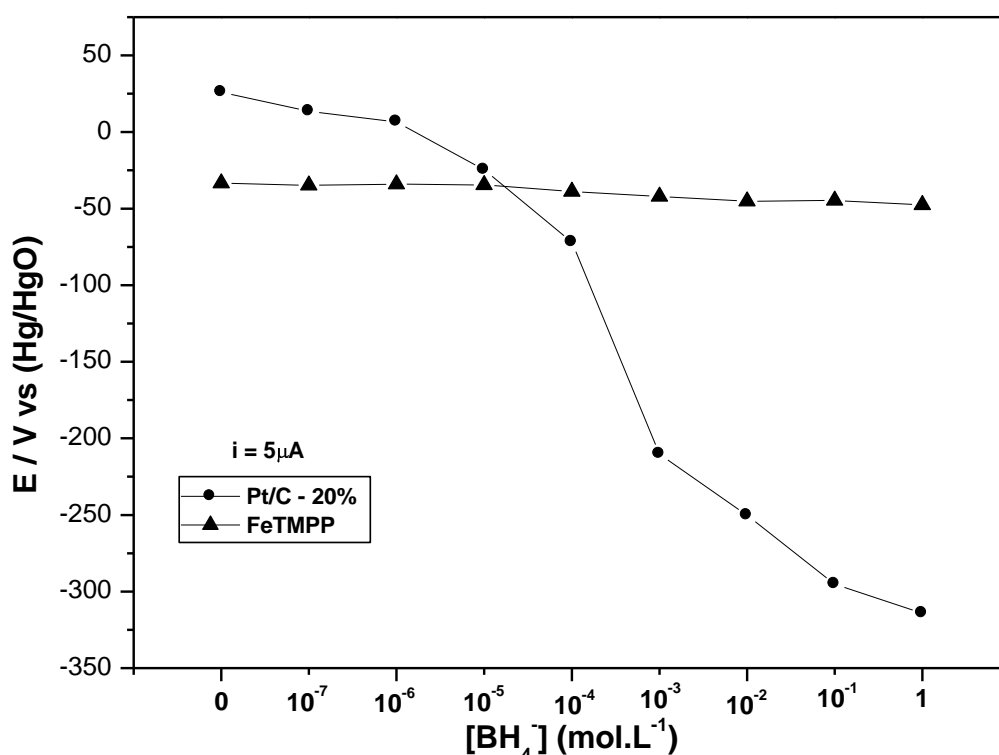


Figura 4.13: dependência do potencial da reação de redução de oxigênio para uma densidade de corrente de $0,01 \text{ mA cm}^{-2}$ em função da concentração de BH_4^- em solução $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$.

Efeito da temperatura específica sobre os eletrodos Pt/C e FeTMPP na presença de íons boroidreto

As Figuras 4.14 a) e 4.14 b) apresentam as curvas de polarização para a reação de redução de oxigênio sobre os eletrodos Pt/C e FeTMPP a diferentes temperaturas no intervalo de 20°C a 80°C a uma velocidade de rotação do eletrodo de 1600 rpm em uma solução KOH 1,0 mol.L⁻¹ saturada com O₂ na presença de boroidreto de sódio a baixa concentração na ordem de 10⁻⁴ mol.L⁻¹.

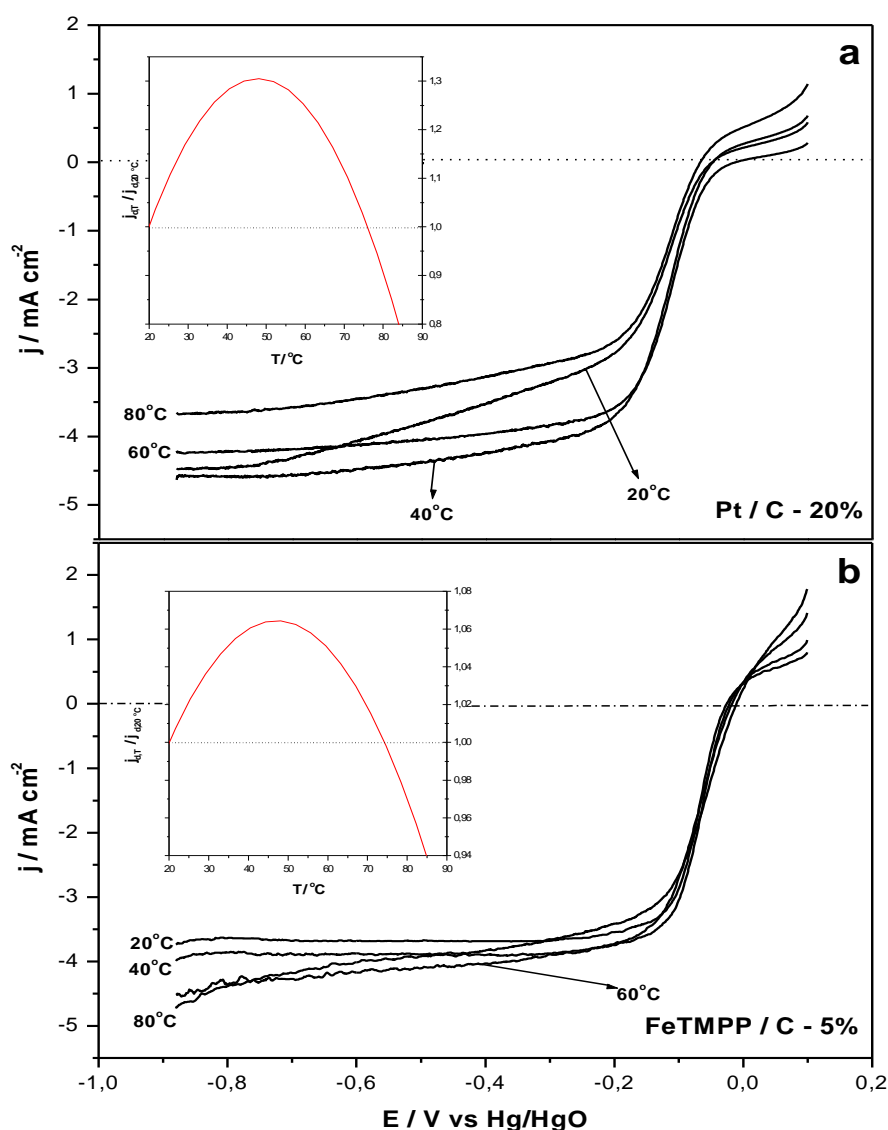


Figura 4.14: Curvas de polarização da reação de redução de oxigênio sobre os eletrodos Pt/C (a) e FeTMPP/C (b) em função da temperatura. Inserido: dependência da temperatura com a densidade de corrente normalizada com a temperatura de 20°C, a uma velocidade de 5 mV.s⁻¹, 1600 rpm em solução KOH 1 mol.L⁻¹ + NaBH₄⁻ 10⁻⁴ mol.L⁻¹.

As curvas de polarização sobre os eletrodos Pt/C e FeTMPP/C mostram o comportamento dos eletrodos em função do aumento da temperatura em presença de íons boroidreto. Pode ser observado que o eletrodo porfirínico mantém sua atividade catalítica praticamente constante não sofrendo influência no aumento da cinética da reação provocada pelo aumento da temperatura do meio na presença de boroidreto. Por outro lado, o eletrodo Pt/C apresenta relativa diferença no seu perfil catalítico principalmente pelo aumento na velocidade de reação de hidrólise do boroidreto influenciado pela diminuição na concentração de oxigênio dissolvido na solução, mantendo sua energia de ativação menor que do eletrodo FeTMPP/C (TT 850 °C), como pode ser observado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Comparação entre os valores das energias de ativação da RRO catalisada pelos eletrodos Pt/C e FeTMPP/C na ausência e presença de íons boroidreto.

ELETRODO	Energia de ativação (kJ . mol ⁻¹)	
	AUSÊNCIA DE BOROIDRETO	PRESENÇA DE BOROIDRETO
FeTMPP / C – 5% (TT 850 °C)	50,3	52,7
Pt/C – 20%	47,6	38,7

Observa-se ainda que em ambos os eletrodos, a densidade de corrente cinética sofre uma considerável variação que segundo Liu *et. al.* [58] ocorre devido à reação de oxidação de íons peróxido, HO₂⁻, formados em baixos potenciais próximos a -0,7 V nas etapas mais lentas da reação de redução de oxigênio, e que esse efeito

para o eletrodo de platina é bastante favorecido (diminuição da energia de ativação) devido, principalmente, ao aumento da velocidade de hidrólise oxidativa do boridreto por este apresentar alta instabilidade em solução aquosa.

CAPÍTULO 5

Conclusões

5. CONCLUSÕES

- ✓ Segundo revisões da literatura, os eletrodos FeTMPP/C – 5% e CoTMPP/C – 5% mostraram que após o tratamento térmico os mesmos adquirem maior atividade catalítica frente a reação de redução de oxigênio.

- ✓ Experimentos de RRO em solução de KOH 1,0 mol/L mostraram que a redução de oxigênio ocorre, majoritariamente, via um mecanismo envolvendo 4 elétrons para o macrociclo de ferro não tratado, enquanto que para o eletrodo porfirínico de cobalto, também tratado, observa-se um mecanismo via 2 elétrons, com respectivas formações de água e peróxido. A atividade electrocatalítica aumenta na ordem FeTMPP/C < CoTMPP/C < Pt/C, devido principalmente, a estereoquímica favorável do eletrodo Pt/C. Entretanto, após tratamento a 850°C o eletrodo porfirínico de ferro mostra melhor atividade catalítica que o macrociclo de cobalto assemelhando-se ao eletrodo de platina.

- ✓ Os eletrodos mostraram ótima estabilidade com a variação de temperatura, sobretudo o eletrodo Pt/C, onde foi calculada sua energia de ativação em torno de 47,6 kJ/mol mostrando que o mesmo possui superfície catalisadora bastante ativa. O eletrodo FeTMPP/C mostrou considerável estabilidade com a temperatura apesar de apresentar energia de ativação de 50,3 kJ/mol. Além disso, ambos apresentaram temperatura normatizada próxima a 50°C, onde percebemos uma boa aproximação do eletrodo porfirínico ao catalisador nobre.

- ✓ Na presença de concentrações traço de íons boroidreto, o eletrodo Pt/C obteve pronunciado deslocamento para potenciais menos positivos tendo perda catalítica considerável, principalmente devido a reação concorrente de hidrólise catalítica dos íons boroidreto. No entanto, os eletrodos FeTMPP/C e CoTMPP/C mostraram notável estabilidade frente a presença de íons de boroidreto em diversas outras concentrações mais elevadas, com isso, a atividade catalítica para a RRO na presença de íons boroidreto aumenta na ordem CoTMPP/C > Pt/C > FeTMPP/C, confirmando a tolerância dos eletrodos porfirínicos à presença de íons do hidreto.

- ✓ Com relação à dependência com a temperatura na presença de íons de boroidreto, os eletrodos mantiveram sua atividade catalítica praticamente estável com a temperatura normalizada em torno de 50°C. Entretanto, a energia de ativação calculada para o eletrodo Pt/C diminuiu para 38,7 kJ/mol enquanto que o eletrodo FeTMPP/C mostrou um pequeno aumento para 50,3 kJ/mol, confirmando o efeito da hidrólise catalítica sobre o eletrodo Pt/C. O aumento obtido na energia de ativação para o eletrodo de ferro foi ocasionado, principalmente, pela diminuição da concentração de oxigênio dissolvido.

CAPÍTULO 6

Referências Bibliográficas

6. REFERÊNCIAS:

- [1] KORDESCH, K., **The Advancement of Fuel-Cell Systems and Spin-Off Battery Technology**. Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical physics, v. 94, p. 902-912, 1990.
- [2] APPLEBY, A. J., **Fuel cell electrolytes – evolution, properties and futures prospects**, Journal of Power Sources, v.49, p. 15-34, 1994.
- [3] APPLEBY, A. J., FOULKES, F. R., **“Fuel Cell Handbook”**, Van Nostrand Reinhold, New York, EUA, p. 17, 1989.
- [4] FENG, R. X., DONG, H., WANG, Y. D., AI, X. P., CAO, Y. L., YANG, H. X., **A simple and high efficient direct borohydride fuel cell with MnO₂-catalyzed cathode**. Electrochemistry Communications, V.7, p.449-452, 2005.
- [5] MATSUOKA, K., IRIYAMA, Y., ABE, T., MATSUOKA, M., OGUMI, Z., **Alkaline direct alcohol fuel cells using an anion exchange membrane**, Journal of Power Sources, v.150, p.27-31, 2005.
- [6] PARK, E. H., JEONGA, S. U. et. al. **Recycling of sodium metaborate to borax**. International Journal of Hydrogen Energy, v.32, p. 2982 – 2987, 2007.
- [7] LEE, Z. P., LIU, B. H., ARAI, K., SUDA, S., **Development of the direct borohydride fuel cell**. Journal of Alloys and Compounds, v. 404, p. 648-652, 2005.
- [8] ATWAN, M., NORTHWOOD, D., GYENGE, E.L. **Evaluation of colloidal Ag and Ag-alloys as anode electrocatalysts for direct borohydride fuel cells**, International Journal of Hydrogen Energy, v. 32, p. 3116-3125, 2007.
- [9] ATWAN, M., NORTHWOOD, D., GYENGE, E.L., MACDONALD, C.L.B. **Colloidal Au and Au-alloy catalysts for direct borohydride fuel cell: electrocatalysis and fuel cells performance**, Journal of Power Sources, v. 158, p. 36-44, 2006.

- [10] Liu, B. H., Li, Z. P. Suda, S., **Electrocatalyst for the anodic oxidation of borohydride**. *Electrochimica Acta*, v. 49 p. 3097, 2004.
- [11] CONCHA, B. M., CHATENET, M., **Direct oxidation of sodium borohydride on Pt, Ag and alloyed Pt–Ag electrodes in basic media. Part I: Bulk electrodes**, *Electrochimica Acta*, v.54, p. 6119-6129, 2009.
- [12] GYENGE, E., ATWAN, M. H., NORTHWOOD, D. O., **Electrocatalysts of borohydride oxidation on colloidal Pt and Pt-alloys (Pt-Ir, Pt-Ni, and Pt-Au) and application for direct borohydride fuel cell anodes**. *Journal of Electrochemical Society*, v. 153, p. 588-593, 2007.
- [13] CHATENET, M., MICOUD, F., ROCHE, I., CHAINET, E., **Kinetics of sodium borohydride direct oxidation and oxygen reduction in sodium hydroxide electrolyte Part II. O₂ reduction**, *Electrochimica Acta*, v.51, p.5459-5467, 2006.
- [14] KIM, J. H., KIM, H. S., KANG, Y. M., SONG, M. S., RAJENDRAN, S., HAN, S. C., JUNG, D. H., LEE, J. Y., **Development of Au–Pd catalysts supported on carbon for a direct borohydride fuel cell**, *Journal of Electrochemical Society*, v.151, p.A1039, 2004.
- [15] VERMA, A., JHA, A. K., BASU, S., **Manganese dioxide as a cathode catalyst for a direct alcohol or sodium borohydride fuel cell with a flowing alkaline electrolyte**, *Journal of Power Sources*, v.141, p.30-34, 2005.
- [16] LIU, B. H., SUDA, S., **Influences of fuel crossover on cathode performance in a micro borohydride fuel cell**, *Journal of Power Sources*, v.164, p.100-104 2007.
- [17] WEE, J. H., **A comparison of sodium borohydride as a fuel for proton exchange membrane fuel cells and for direct borohydride fuel cells**, *Journal of Power Sources*, v.155, p. 329-339, 2006.

- [18] GYENGE, E., **Electrooxidation of borohydride on platinum and gold electrodes: Implications for direct borohydride fuel cells**, *Electrochimica Acta*, v.49, p.965, 2004.
- [19] LI, Z. P., LIU, B. H., ARAI, K., SUDA, S., **Development of the direct borohydride fuel cell**. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 404, p. 648-652, 2005.
- [20] C. PONCE-DE-LÉON, C., WALSH, F. C., PLETCHER, D., BROWNING, D.J., LAKEMAN, J.B., **Direct borohydride fuel cells**, *Journal of Power Sources*, v.155, p. 172-181, 2006.
- [21] SUDA, S., **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**, Elsevier Ltda, p. 1– 4, 2006,.
- [22] MILEY, G. H., **Small Fuel Cells for Portable Applications**, 8th Annual Small Fuel Cells, Washington, DC, United States of America, 2006.
- [23] MILEY, G. H., LUO, N., MATHER, J., BURTON, R., HAWKINS, G., GU, L., BYRD, E., GIMLIN, R., SHRESTHA, P.J., BENAVIDES, G., LAYSTROM, J., CARROLL, D., **Direct NaBH₄/H₂O₂ fuel cell**, *Journal of Power Sources*, v.165, p.509-516, 2007.
- [24] H. CHENG, K. SCOTT, K.V. LOVELL, J.A. HORSFALL, S.C.WARING, **Evaluation of new ion exchange membranes for direct borohydride fuel cells**, *Journal of Membrane Science*, v. 288, p. 168-174, 2007.
- [25] MATSUOKA, K., IRIYAMA, Y., ABE, T., MATSUOKA, M., OGUMA, Z., **Alkaline direct alcohol fuel cells using an anion exchange membrane**, *Journal of Power Sources*, v.150, p. 27-31, 2005.
- [26] CHOUDHURY, N. A., PRASHANT, S.K., PITCHUMANI, S., SRIDHAR, P., SHUKLA, A. K., **Poly (vinyl alcohol) hydrogel membrane as electrolyte for borohydride fuel cell**. *Journal of Chemical Sciences*, *in press*.

[27] WANG, Y. A., XIA, Y.Y., **A direct borohydride fuel cell using MnO₂-Catalyzed cathode and hydrogen storage alloy anode.** *Electrochemistry Communications*, v. 8, p. 1775-1778, 2006.

[28] CHENG, H., SCOTT, K., **Investigation of non-platinum cathode catalysts for direct borohydride fuel cells.** *Journal of The Electroanalytical Chemistry*, v. 596, p.117-123, 2006.

[29] VERMA, A., JHA, A.K., BASU, S., **Manganese dioxide as a cathode catalyst for a direct alcohol or sodium borohydride fuel cell with a flowing alkaline electrolyte.** *Journal of Power Sources*, v. 141, p. 30-34, 2005.

[30] MA, J., WANG, J., LIU, Y., **Iron phthalocyanine as a cathode catalyst for a direct borohydride fuel cell.** *Journal of Power Sources*, v. 172, p. 220-224, 2007.

[31] MA, J., LIU, Y., ZHANG, P., WANG, J., **A simple direct borohydride fuel cell with a cobalt phthalocyanine catalyzed cathode.** *Electrochemistry Communications*, v. 10, p.100-102, 2008.

[32] CHENG, H., SCOTT, K., LOVELL, K., **Material aspects of the design and operation of direct borohydride fuel cells.** *Fuel Cells*, v. 6, p. 367-375, 2006.

[33] CHENG, H., SCOTT, K., **Investigation of non-platinum cathode catalysts for direct borohydride fuel cells.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 596, p.117–123, 2006.

[34] LIU, B.H., LI, Z., PARAI, K., SUDA, S., **Performance improvement of a micro borohydride fuel cell operating at ambient conditions.** *Electrochimica Acta*, v. 50, p. 3719-3725 , 2005.

[35] LAKEMAN, J.B., ROSE, A., POINTON, K.D., BROWNING, D.J., LOVELL, K.V., WARING, S.C., HORSFALL, J.A., **The direct borohydride fuel cell for UUV propulsion power.** *Journal of Power Sources*, v. 162, p. 765-772, 2006.

- [36] CHATENET, M., MICOUD, F., ROCHE, I., CHAINET, E., **Kinetics of sodium borohydride direct oxidation and oxygen reduction in sodium hydroxide electrolyte: Part II. O₂ reduction.** *Electrochimica Acta*, v. 51, p. 5452-5458, 2006.
- [37] VERMA, A., BASU, S., **Direct use of alcohols and sodium borohydride as fuel in an alkaline fuel cell.** *Journal of Power Sources*, v. 145, p. 282-285, 2005.
- [38] YAMAJI, A., YAMAKI, J., **Phthalocyanines as new cathodes in lithium secondary batteries.** *Journal of The Electrochemical Society*, v. 127, p.C352, 1980.
- [39] BARANTON, S., COUTANCEAU, C., ROUX, C., HAHN, F., LEGER, J.M., **Oxygen reduction reaction in acid medium at iron phthalocyanine dispersed on high surface area carbon substrate: tolerance to methanol, stability and kinetics.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 577, p. 223-234, 2005.
- [40] MA, J., LIU, Y., ZHANG, P., WANG, J., **A simple direct borohydride fuel cell with a cobalt phthalocyanine catalyzed cathode.** *Electrochemistry Communications*, v. 10, p. 100-102, 2008.
- [41] MA, J., WANG, J., LIU, Y., **Iron phthalocyanine as a cathode catalyst for a direct borohydride fuel cell.** *Journal of Power Sources*, v. 172, p. 220-224, 2007.
- [42] KIM, J.H., KIM, H.S., KANG, Y.M., SONG, M.S., RAJENDRAN, S., HAN, S.C., et al. **Carbon supported and unsupported pt anodes for direct borohydride liquid fuel cells.** *Journal of The Electrochemical Society*, v. 151, p. A1039-1043, 2004.
- [43] TANAKA, A.A., GUPTA, S.L., TRYK, D., FIERRO, C., YEAGER, E.B., SCHERSON, D.A., **Electrochemical and spectroscopic aspects of heat-treated transition metal macrocycles as electrocatalysts for oxygen reduction.** *Journal of The Electrochemical Society*, v. 92-11, p. 555-572, 1992.

- [44] JOYNER, R.W., VAN VEEN, J.A.R., SACHTLER, W.M.H., **Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) study of cobalt-porphyrin catalysts supported on active carbon.** Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I, v. 78, p. 1021-1028, 1982.
- [45] BEZERRA, C.W.B., ZHANG, L., LEE, K., LIU, H., MARQUES, A.L.B, MARQUES, E.P., WANG, H., ZHANG, J., **A review of Fe-N/C and Co-N/C catalysts for the oxygen reduction reaction.** Electrochimica Acta, v. 53, p. 4937-4951, 2008.
- [46] AMENDOLA, S.C., ONNERUD, P., KELLY, M.T., PETILLO, P.J., SHARP-GOLDMAN, S.L., BINDER, M., **A novel high power density borohydride-air cell.** Journal of Power Sources, v. 84, p. 130-133, 1999.
- [47] CHENG, H., SCOTT, K., **Influence of operation conditions on direct borohydride fuel cell performance.** Journal of Power Sources, v. 160, p. 407-412, 2006.
- [48] LI, Z.P., LIU, B.H., ZHU, J.K., SUDA, S., **Depression of hydrogen evolution during operation of a direct borohydride fuel cell.** Journal of Power Sources, v. 163, p. 555-559, 2006.
- [49] LI, Z.P., LIU, B.H., ARAI, K., SUDA, S., **A Fuel Cell Development for Using Borohydrides as the Fuel.** Journal of The Electrochemical Society, v. 150, p. A868, 2003.
- [50] CHOUDHURY, N.A., RAMAN, R.K., SAMPATH, S., SHUKLA, A.K., **An alkaline direct borohydride fuel cell with hydrogen peroxide as oxidant.** Journal of Power Sources, v. 143, p. 1-8, 2005.
- [51] CHENG, H. SCOTT, K., **Determination of kinetic parameters for borohydride oxidation on a rotating Au disk electrode.** Electrochimica Acta, v. 51, p. 3429-3433, 2006.

- [52] TOWNE, S., CARELLA, M., MUSTAIN, W.E., VISWANATHAN, V., RIEKE, P., PASAOGULLARI, U., SINGH, P., **Performance of a Direct Borohydride Fuel Cell**. Electrochemical Society and Transactions, v. 25, p. 1951-1957, 2009.
- [53] SHIGEHARA, R., ANSON, F.C., **Electrocatalytic activity of three iron porphyrins in the reduction of dioxygen and hydrogen peroxide at graphite cathodes**. Journal of Physical Chemistry, v. 82, p. 2776, 1982.
- [54] GENIES, L., FAURE, R., DURAND, R., **Electrochemical reduction of oxygen on platinum nanoparticles in alkaline media**. Electrochimica Acta, v. 44, p. 1317-1327, 1998.
- [55] BARD, A. J., FAULKNER, L. R., **Electrochemical Methods, Fundamental and Applications**, Wiley, New York, 1980.
- [56] STAMENKOVIC, V., SCHIMIDT, T. J., ROSS, P. N., MARKOVIC, N. M., **Surface composition effects in electrocatalysis: kinetics of oxygen reduction on well-defined Pt₃Ni and Pt₃Co alloy surfaces**, Journal of Physical Chemistry B, v.106, p. 11970-11979, 2002.
- [57] SCHIMIDT, T. J., GASTEIGER, H. A., BEHM, R. J., **Rotating electrode measurements on the CO tolerance of high-surface area Pt/Vulcan carbon fuel cell catalyst**, Journal of the Electrochemical Society, v.146, p. 1296-1304, 1999.
- [58] LIU, H., ZHANG, L., ZHANG, J., GHOSH, D., JUNG, J., DOWNING, B. W., WHITTEMORE, E., **Electrocatalytic reduction of O₂ and H₂O₂ by adsorbed cobalt tetramethoxyphenyl porphyrin and its application for fuel cell cathodes**, Journal of Power Sources, v.161, p.743-752, 2006.
- [59] ELDER, J. P., HICKLING, A., **Anodic behavior of the borohydride ion**, Transactions of the Faraday Society, v.58, p. 1852-1864, 1962.
- [60] WOLF, B., **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 85 ed., CRC Press, 2004-2005.