

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**Eletrocatalise das reações catódica e anódica em célula a
combustível alcalina de borohidreto direto**

Doutoranda: Amanda Cristina Garcia

Orientador: Edson Antonio Ticianelli

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências - Físico-Química.

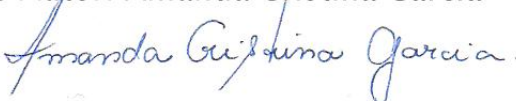
São Carlos

2011

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob a exclusiva responsabilidade do autor.

São Carlos, 21/12/2011

Nome e Assinatura do Autor: Amanda Cristina Garcia

A handwritten signature in blue ink that reads "Amanda Cristina Garcia." The signature is written in a cursive style with a period at the end.

Dedico este trabalho a minha família; Aos meus pais, Aroldo e Célia, os quais sempre acreditaram na minha capacidade, e mesmo diante às dificuldades souberam me mostrar o quão importante era caminhar, a vocês o meu amor, respeito e admiração; Aos meus irmãos Rose, Paulo e Adriana, pelo amor recebido, apoio e por me mostrarem que nunca estamos sozinhos. E aos meus amados sobrinhos Ícaro, Arthur, Maria Clara, Isabelli e Maria Paula, pelo sorriso singelo em cada chegada e pela alegria de viver.

A cada um de vocês, minha eterna gratidão, sem vocês eu nada seria. Com muito Amor!!!

Agradecimentos

A Deus que me concedeu o dom maior; a Vida.

Ao Instituto de Química de São Carlos/USP e ao Grupo de Eletroquímica do IQSC pela infraestrutura e apoio institucional.

Ao Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli, pela orientação, amizade e pela oportunidade em trabalhar ao seu lado ao longo destes anos, sem dúvida alguma, seu exemplo como pessoa e profissional nos inspira para que sejamos pessoas melhores a cada dia.

Ao Prof. Dr. Marian Chatenet, do Institut National Polytechnique de Grenoble – França, pela oportunidade do estágio de doutorado sanduíche.

A todos os Professores do Grupo de Eletroquímica pelas valiosas discussões em nossos seminários e ao longo destes anos.

Ao Dr. Valdecir A. Paganin, pelo apoio em todos os momentos, pelo carinho e pela amizade.

Ao Jonas G. Ferreira e Dr. Mauro R. Fernandes, não apenas pela ajuda dentro do laboratório mas também pelos bons momentos, os quais com certeza serão sempre lembrados com muito carinho.

Ao Paulo Beatrice pelas análises de DRX no nosso Grupo.

A Andreia Moraes e Silvia Plepis do serviço de pós graduação, pelo atenção ao longo destes anos.

Aos amigos do “Lab.”, Adriana, Luiz, Pietro, Aniéli, Walter, Daniela, Eduardo, Pino, Sabrina, José Joaquim, Bruno, Emerson e Elton pelo apoio e pelos ótimos momentos de descontração. Em especial aos amigos Elenice e Thairo, pelo companheirismo e amizade, principalmente nos últimos meses, os quais estavam sempre prontos com aquela “jantinha” depois de horas e horas de trabalho.

A todos os amigos do Grupo de Eletroquímica que de uma forma ou de outra sempre ajudaram durante a elaboração deste trabalho.

...Com amor e carinho, aos meus cunhados Souza, Osmarina e Adriano pelo apoio, carinho e por fazerem parte das nossas vida. Vocês são a família que escolhemos.

A minha Vó Tereza pelas valiosas orações e pelo amor incondicional.

A toda minha família e amigos de Santa Fé do Sul pelo incentivo e carinho recebido.

As minhas amigas Janaina Gomes, Alessandra Fonseca, Bianca Cerruti, Cassandra Sanches e Amanda Arthur pela amizade, cumplicidade, companheirismo e pelas boas gargalhadas. Com certeza sem vocês não haveria tido a menor graça.

Aos amigos, Kátia, Anderson, Ivan, Dani, Marcelo, Grá e Juninho e às crianças Paulinho, Pedrinho, Julia, Bento, Giovanni e Théo, pelos momentos de distração e alegria.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), pela utilização das linhas de absorção de raios-x.

A Capes pelo auxílio financeiro.

Olhar para trás após uma longa caminhada pode fazer perder a noção da distância que percorremos, mas se nos detivermos em nossa imagem, no início e no fim, certamente lembraremos o quanto nos custou chegar até o ponto final, e hoje temos a impressão de que tudo começou ontem. Não somos os mesmos, somos mais justos, sabemos mais uns dos outros. E é por esse motivo que dizer adeus se torna complicado. Digamos então que nada se perderá. Pelo menos dentro da gente. (João Guimarães Rosa)

RESUMO

A reação de redução de oxigênio (RRO) e a reação de oxidação do borohidreto (ROB) foram estudadas em eletrólito alcalino em eletrodos formados por diversos tipos de óxidos de manganês dopados com Ni (II) dispersos sobre carbonos Monarch 1000, MM225 e E350. As técnicas de caracterização físico-química foram difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) equipado com espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDX). Já os estudos eletroquímicos compreenderam voltametria cíclica, curvas de polarização de estado quase estacionário além das técnicas de Espectroscopia de massas diferencial *on line* (DEMS) e Infravermelho com transformada de Fourier *in situ* (FTIR). Foi observada pequena inserção dos átomos de Ni na estrutura dos MnO_x . A fase correspondente a $NiMnO_x/C$ está presente na forma de aglomerados nanocristalinos ou em forma de agulhas com tamanhos da ordem de 1,5 a 6,7 nm dependendo do tipo de carbono utilizado como substrato. Manganita ($MnOOH$) apresentou-se como fase preponderante para óxido de manganês disperso sobre carbono Monarch 1000 enquanto que para materiais dispersos sobre carbono MM225 e E350G a fase MnO_2 esta presente em maior quantidade. Estudos eletroquímicos em camada fina utilizando eletrodo disco rotatório revelaram melhores atividade para a RRO e estabilidade para MnO_x dopados com níquel. A RRO procede segundo o mecanismo peróxido, seguida pela reação de desproporcionamento do íon HO_2^- formado. A extensão da reação de desproporcionamento do íon HO_2^- aumenta com o aumento da quantidade de Ni. Sobre eletrocatalisadores suportados em carbonos MM225 e E350 a reação de desproporcionamento é mais rápida e envolve um total de 4 e^- por oxigênio molecular. As curvas de polarização para RRO obtidas na presença do íon BH_4^- mostraram que todos os materiais são tolerantes à presença do borohidreto. Resultados de DEMS *on line* e FTIR *in situ* mostraram que óxidos de manganês dopados com Ni além de serem ativos para RRO são também ativos para a ROB, porém há uma grande influência da composição e da morfologia dos materiais uma vez que, quando fases segregadas de Ni estão presentes nas amostras, a reação compete com a hidrólise heterogênea do BH_4^- levando a uma diminuição da eficiência faradaica.

ABSTRACT

The oxygen reduction reaction (ORR) and the borohydride oxidation reaction (BOR) were studied in alkaline medium on Ni (II) doped MnO_x catalysts supported on different carbon powder substrates. Characterizations of physicochemical properties were made by X ray diffraction (XRD), high resolution transmission electronic microscopy (HR-TEM) equipped with X ray dispersive energy spectroscopy (EDS). Electrochemical studies involved cyclic voltammetry and oxygen reduction voltammograms. Also it was used Differential Electrochemical Mass Spectrometry *on line* (DEMS) and Fourier Transform Infra Red Spectrometry (FTIR) *in situ*. A small insertion of Ni atoms in the MnO_x lattice was observed, this consisting of a true doping of the manganese oxide phase. The corresponding NiMnO_x phase is present in the form of needles or agglomerates, with crystallite sizes in the order of 1.5–6.7 nm. Layered manganite (MnOOH) phase has been detected for the Monarch1000 supported NiMnO_x material, while different species of MnO_x phases are present at the E350G and MM225 carbons. Electrochemical studies in thin porous coating active layers in the rotating ring-disk electrode setup revealed that the MnO_x catalysts present better ORR kinetics and electrochemical stability upon Ni doping. The ORR follows the so-called peroxide mechanism on MnO_x/C catalysts, with the occurrence of minority HO_2^- disproportionation reaction. The HO_2^- disproportionation reaction progressively increases with the Ni content in NiMnO_x materials. The catalysts supported on the MM225 and E350G carbons promote faster disproportionation reaction, thus leading to an overall four-electron ORR pathway. The results towards ORR in presence of sodium borohydride showed that all materials are tolerant to the presence of BH_4^- ion into some extent. DEMS *on line* and FTIR *in situ* showed that NiMnO_x/C are also active toward the BOR, but there is a strong influence of the nature of the electrocatalysts with respect to the morphology, composition, the nature of the carbon substrate and the Ni load. Results indicate that the electrocatalysts containing segregate Ni phases, the borohydride oxidation occurs together with the heterogeneous hydrolysis of the BH_4^- ion resulting in a decrease of the faradaic efficiency.

Lista de Figuras

- Figura 1: Esquema simplificado de uma célula a combustível alimentada com H_2/O_2 . 2
- Figura 2: Comparação entre a eficiência termodinâmica de uma máquina térmica e uma célula a combustível H_2/O_2 . 4
- Figura 3. Possíveis rotas reacionais da reação de redução de oxigênio: (a) em meio ácido e (b) em meio alcalino. 15
- Figura 4: (A) Equipamento de DEMS para os experimentos eletroquímicos *on-line*. Entrada para célula eletroquímica a, pré-câmara de vácuo b, câmara com analisador quadrupolar c, unidade eletrônica de controle d, bombas turbomoleculares e, f, válvulas g, computador h, (B) Analisador de massas quadrupolar. 32
- Figura 5: Célula eletroquímica (Kel-F) para experimentos de fluxo constante. (1) suporte para eletrodo de trabalho; (2) Suporte para eletrodo de trabalho; (3) eletrodo de trabalho de carbon vítreo; (4), (5) espeçadores de Teflon, (6) membrana porosa de Teflon; (7) frita de aço inoxidável; (8) conexão de aço inoxidável ao MS; (9) capilares; (10) capilares de entrada e saída de eletrólito; (11) capilares de conexão. (a) imagem lateral do corpo da célula de Kel-F; (b) imagem de cima da célula. 32
- Figura 6: (A) Detalhes da célula de infravermelho adaptada para medidas de FTIR *in situ*. (B) Ilustração da configuração de filme fino de eletrólito entre a janela transparente do infravermelho e o eletrodo estabelecido durante a medida. Erro! Indicador não definido. 36
- Figura 7: Difractogramas de raios X para óxidos de manganês sintetizados por diferentes métodos 38
- Figura 8: Espectros de XANES na Borda K do Mn (6539 eV) 40

Figura 9: Espectros de XANES na Borda K do Mn (6539 eV). Atmosfera de ar sintético.	41
Figura 10: Espectros de XANES na Borda K do Mn (6539 eV). Comparação com os espectros padrões. Atmosfera de ar sintético.	41
Figura 11: Espectros de XANES na Borda K do Mn (6539 eV). Comparação com os espectros padrões. Atmosfera inerte de nitrogênio.	42
Figura 12: Espectros de Xanes <i>ex situ</i> na borda K (6539 eV) do Mn.	44
Figura 13: Voltamogramas cíclicos para óxidos de manganês sintetizados por diferentes métodos. 1 M NaOH, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.	45
Figura 14: Voltamogramas cíclicos (1 a 10 ciclos) para MnO_x/C em diferentes eletrólitos. $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.	47
Figura 15: Difrátogramas de raios X obtidos para os materiais MnO_x/C após ciclagem em diferentes eletrólitos.	48
Figura 16. Imagens dos eletrocatalisadores de NiMnO_x/C . (a) TEM e (b) HR-TEM.	53
Figura 17. Difrátogramas de DRX para os diferentes NiMnO_x dispersos sobre carbonos M1000, MM225 e E350G.	54
Figura 18: Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrocatalisadores NiMnO_x/C dispersos sobre os diferentes substratos, em solução 1 M NaOH, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$.	55
Figura 19: 1° e 20° voltamograma cíclico em 1 M NaOH, $\nu = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. (a) $\text{MnO}_x/\text{M1000}$ e (b) $\text{NiMnO}_x/\text{M1000}$ 2.0 g Ni.	57
Figura 20: Curvas de polarização para RRO para diferentes estruturas de MnO_x/C . 1 M NaOH, $\omega = 1600 \text{ rpm}$, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.	58

- Figura 21: (a) curvas de polarização para RRO em $\text{MnO}_x/\text{M1000}$ em diferentes velocidades de rotação e (b) curvas de polarização para RRO em $\text{NiMnO}_x/\text{M1000}$, $\omega = 1600$ rpm. Todos os resultados foram obtidos em solução 1 M NaOH a 25 °C e $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$. 61
- Figura 22: Curvas de polarização para RRO em diferentes NiMnO_x 0,2 g Ni. 1 M NaOH, $\omega = 1600$ rpm, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ e $T = 25$ °C. 62
- Figura 23: Curvas de Tafel corrigidas por transporte de massa para a RRO em eletrocatalisadores MnO_x/C e NiMnO_x/C (0,2 g Ni). 1 M NaOH a 25 °C, $\omega = 1600$ rpm e $\nu = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$. 66
- Figura 24: Curvas de Levich para eletrocatalisadores NiMnO_x/C 0,2 g Ni obtidos a $-0,4 \text{ V vs. NHE}$. 67
- Figura 25: Curvas de polarização de estado quase estacionário para a RRO para os diferentes eletrocatalisadores em diferentes velocidades de rotação. Linhas tracejadas: ausência de NaBH_4 , Linhas cheias: presença de NaBH_4 . 72
- Figura 26: Corrente faradaica (símbolo) e corrente iônica referente à massa 2 do hidrogênio molecular ($m/z = 2$) (linha). (o) corrente faradaica em 10^{-3} M NaBH_4 e (Δ) corrente faradaica em 1,0 M NaOH. $T = 25$ °C e $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, solução desaerada com Ar. 78
- Figura 27: Varredura catódica para os diferentes eletrocatalisadores, obtidas utilizando célula de fluxo. NaOH 1,0 M + NaBH_4 1,0 mM, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\phi = 15 \mu\text{L s}^{-1}$. 79
- Figure 28: Sinal de corrente iônica obtido por espectroscopia eletroquímica de massa on-line referente à massa 2 do hidrogênio molecular ($i_{\text{MS}} m/z = 2$), em solução saturada com O_2 , $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25$ °C. 79
- Figura 29: Espectros de infravermelho *in situ* sobre os diferentes eletrocatalisadores à base de MnO_x/C em solução 1 M NaOH/1 M NaBH_4 . Potencial $-1,0$ a $0,5 \text{ V vs. Hg-HgO}$. Espectros obtidos a cada 0,1 V. 82

Lista de Tabelas

Tabela 1: Tipos de células a combustível.	4
Tabela 2. Valores de Superfície Específica para os diferentes substratos.	22
Tabela 3. Composição (obtida pelas análises de ICP-AES) e tamanho do cristalito para os diferentes materiais a base de NiMnO _x /C. wt % MnO ₂ foi calculada assumindo que cada átomo de Mn é combinado com dois átomos de O para formar MnO ₂ .	42
Tabela 4. Atividade Mássica (MA) e Atividade Específica (SA) calculadas a 0,0 V <i>vs.</i> NHE para os materiais a base de MnO _x /C. Os valores de onset da RRO e o potencial de inserção do próton H ⁺ são também apresentados.	54
Tabela 5. Valores de inclinação de Tafel para a RRO na região de baixo sobrepotencial e número de elétrons trocados por espécies de O ₂ a - 0,4 V <i>vs.</i> NHE para os vários eletrocatalisadores de NiMnO _x /C em 1,0 M NaOH.	55
Tabela 6: Comparação dos parâmetros cinéticos obtidos para eletrocatalisadores de NiMnO _x /C em 1,0 M NaOH e na presença de 10 ⁻² M NaHB ₄ .	63

SUMÁRIO

CAPÍTULO I

1	<i>INTRODUÇÃO</i>	1
1.1	Problemática Ambiental	1
1.2	Células a Combustível	2
1.3	Tipos de células a combustível	4
1.3.1	Célula a Combustível Alcalina (AFC)	5
1.3.2	Células que oxidam combustíveis líquidos	7
1.3.3	Célula a Combustível de Borohidreto Direto (DBFC)	8
1.4	Reação anódica de oxidação do borohidreto	9
1.5	Reação Catódica de Redução de Oxigênio	12
1.6	Eletrocatalise da RRO em Mn_yO_x	19
1.7	Influência das propriedades da superfície do substrato de carbono	22
1.6	Motivação e Objetivos	22

CAPITULO II

2	<i>EXPERIMENTAL</i>	24
2.1	Catalisadores de Mn_yO_x/C	24
2.1.1	Síntese de materiais com diferentes fases cristalinas	24
2.1.2	Materiais com diferentes substratos de carbono e teores de Ni(II)	25
2.2	Caracterização físico-química dos materiais à base de MnO_x/C	25
2.2.1	Caracterização in situ das propriedades físicas e estruturais dos MnO_x/C ao longo da síntese.	25
2.2.2	Morfologia cristalina dos MnO_x/C e tamanho dos cristalitos.	27
2.2.3	Composição e morfologia e área específica das partículas.	28
2.3	Caracterização eletroquímica dos materiais a base de MnO_x/C	28
2.4	Determinação dos produtos da eletro-oxidação do borohidreto por Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial (DEMS) on line.	30
2.5	Determinação dos produtos e dos adsorbatos da eletro-oxidação do borohidreto por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) in	34

situ.

CAPITULO III

3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
3.1	Caracterização físico-química dos materiais	37
3.1.1	Efeito das condições de síntese dos eletrocatalisadores MnO_x sobre suas propriedades estruturais.	37
3.1.2	Caracterizações voltamétricas dos MnO_x .	44
3.1.3	Efeito do substrato de carbono e da presença de Ni (II) sobre a composição e estrutura dos óxidos de manganês.	49
3.1.4	Caracterização eletroquímica dos materiais à base de $NiMnO_x/C$.	54
3.2	Atividade frente à Reação de Redução de Oxigênio.	58
3.2.1	Efeito das condições de síntese de MnO_x/C .	58
3.2.2	Efeito do substrato de carbono e da presença de Ni (II) nos óxidos de manganês.	60
3.2.3	Atividade frente à Reação de Redução de Oxigênio na presença de $NaBH_4$.	68
3.3	Atividade frente a Reação de Oxidação de Borohidreto.	74
3.3.1	Estudos por Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial <i>on line</i> (DEMS)	74
3.3.2	Estudos por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) <i>in situ</i> .	79
3.4	CONCLUSÕES	85
4	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

CAPÍTULO I

2 INTRODUÇÃO

2.1 Problemática Ambiental

O aumento constante da demanda de energia, acentuado pelos países industrializados e de grande densidade demográfica tais como a China, Índia e até mesmo o Brasil, tem gerado um consumo cada vez mais alto de combustíveis fósseis, o que têm levado ao constante aumento de problemas de poluição ambiental e de distúrbios climáticos. Apesar dos diversos avanços tecnológicos, novas formas de exploração de energia precisam ser desenvolvidas para atender a esta crescente demanda, visto que ainda hoje cerca de um terço da população mundial não tem acesso a esse recurso e uma parcela considerável é atendida de forma muito precária¹. Diante deste contexto, fica claro que novas tecnologias devem ser desenvolvidas para obtenção ou transformação de energia e, dentre as várias estratégias disponíveis, as que incluem a geração de energia elétrica, principalmente as que usam hidrogênio como combustível, apresentam-se favoravelmente como uma saída limpa e sustentável para uma iminente crise energética². As tecnologias atualmente disponíveis de geração, armazenamento e conversão do hidrogênio em eletricidade (motores a combustão) permitem alcançar uma eficiência energética global da ordem de 20%; já com a tecnologia das células a combustível esta eficiência global pode chegar a 50-60%. Conseqüentemente, muitos países estão investindo maciçamente no aprimoramento desta tecnologia, desenvolvendo sistemas para diversas aplicações práticas.

2.2 Células a Combustível

Uma célula a combustível alimentada com hidrogênio é um sistema onde ocorre a combustão eletroquímica deste reagente com produção simultânea de energia elétrica e calor, segundo a reação química global:



Esta reação ocorre no seio de uma estrutura composta essencialmente de dois eletrodos (cátodo e ânodo) separados por um eletrólito; o hidrogênio é oxidado no ânodo e o oxigênio reduzido no cátodo.

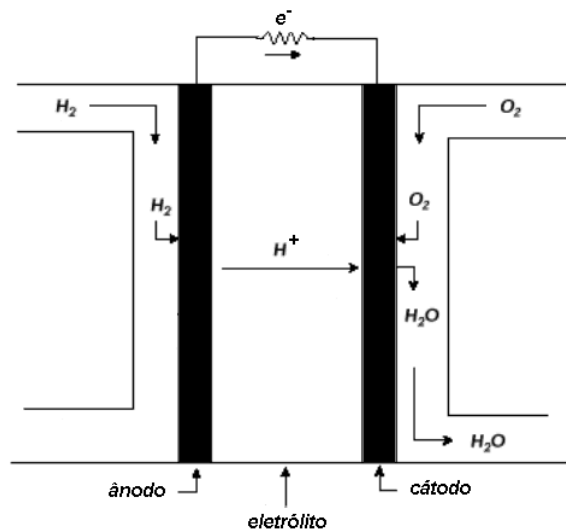


Figura 1: Esquema simplificado de uma célula a combustível alimentada com H_2/O_2 .

Genericamente, a conversão da energia química de um combustível em energia elétrica pode ser feita tanto utilizando-se uma célula a combustível quanto uma máquina térmica acoplada a um motor elétrico. No entanto, a conversão de energia por meio das células a combustível ocorre de forma direta e por este motivo oferece a oportunidade de um aproveitamento mais efetivo da energia, quando comparada com os sistemas térmicos

convencionais que operam de forma indireta. A eficiência teórica η de qualquer processo de produção de energia eletroquímica é dada por³:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad \text{Equação 2}$$

Na Figura 2 são apresentados os valores de η para a reação de combustão do hidrogênio (equação 1) segundo o processo eletroquímico, em comparação ao ciclo de Carnot⁴. A eficiência teórica eletroquímica diminui de 86% a 70% na faixa de temperaturas de 100 a 1000 °C. A eficiência de Carnot, por sua vez, eleva-se de 0 a 70% na mesma faixa e somente em temperaturas superiores a 1000 °C é maior que a eficiência eletroquímica. Portanto, células a combustível a hidrogênio apresentam uma eficiência teórica significativamente maior que máquinas de Carnot, principalmente a baixas temperaturas. Enquanto a eficiência termodinâmica teórica das células a combustível está próxima a 90%, nas máquinas térmicas esta eficiência não passa de 40%⁵, nas condições operacionais típicas de ambos os sistemas.

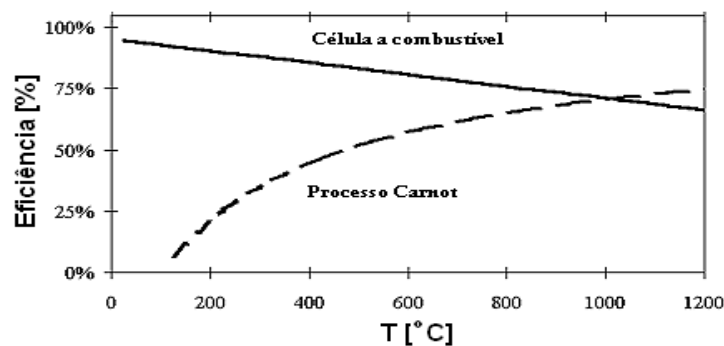


Figura 2: Comparação entre a eficiência termodinâmica de uma máquina térmica e uma célula a combustível H₂/O₂.

2.3 Tipos de células a combustível

As células a combustível representam um dos mais atrativos sistemas em estudo da eletroquímica contemporânea, mas um entrave imediato para o uso desta tecnologia está relacionado ao combustível a ser utilizado para sua alimentação; o gás hidrogênio é o combustível mais utilizado para alimentação da célula, pois é o que oferece maior eficiência prática, porém há alguns inconvenientes usualmente relacionados com problemas de manuseio, armazenamento e transporte. Há várias tentativas de direcionar o uso de células a combustível com hidrogênio obtido a partir da reforma de álcoois (metanol/etanol), porém outras tendem a focar seu uso a partir do hidrogênio obtido por reforma de hidrocarbonetos. Diferentes tipos de células a combustível são desenvolvidos: célula alcalina, membrana de troca iônica, ácido fosfórico, carbonato fundido e óxido sólido. A diferença fundamental destes sistemas diz respeito ao eletrólito utilizado e temperatura de operação da célula, conforme verificado na Tabela 1.

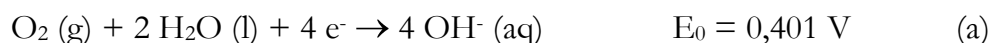
Tabela 1: Tipos de células a combustível.

Tipo	Eletrólito	Temperatura de Operação (°C)
Alcalina	Hidróxido de potássio	50 – 90
Membrana de troca iônica	Membrana polimérica	50 – 125
Ácido fosfórico	Ácido ortofosfórico	190 – 210
Carbonato fundido	Mistura de $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$	600 – 650
Óxido sólido	Zircônia	900 – 1000

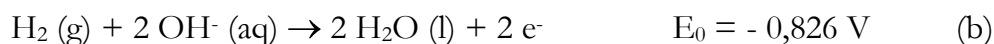
2.3.1 Célula a Combustível Alcalina (AFC)

Dentre os diferentes tipos de células a combustível, as alcalinas atraem bastante atenção (AFC do inglês *Alkaline Fuel Cells*). As AFCs podem ser alimentadas com hidrogênio no ânodo e oxigênio no cátodo.

A reação no cátodo é a redução de oxigênio molecular:



E a reação no ânodo é a oxidação do hidrogênio molecular:



Onde a reação global é:



Este tipo de sistema é amplamente estudado desde os anos 1970⁶ e suas perspectivas foram revisadas em diversas publicações^{7,8,9}.

O entusiasmo por este tipo de célula se explica pela sua cinética de reação de óxido-redução mais rápida do que em meio ácido. A temperatura de funcionamento é da ordem de 60 – 80 °C sob pressão atmosférica. Um aparente obstáculo para um uso mais intenso das células AFC é a pouca tolerância à presença de CO₂ no hidrogênio que é usado como combustível, o que dificulta o uso do gás obtido por reforma. No entanto, é visto hoje que o acoplamento de um sistema que aprisiona o CO₂ e/ou um sistema de eletrólito circulante, onde a solução de KOH é continuamente renovada no interior da célula pode resolver este problema. Outra desvantagem no uso de AFC é que o dióxido de carbono CO₂ presente no ar, reage com os íons OH⁻ e K⁺ do eletrólito líquido, formando um precipitado de carbonato de potássio (K₂CO₃). O CO, igualmente presente

no ar, reage no cátodo da AFC onde é oxidado a CO_2 o qual se junta ao dióxido de carbono proveniente do ar para carbonatar o eletrólito. Platina é normalmente utilizada como material do cátodo, mas em contato com a solução de KOH o material acaba sofrendo corrosão. Estes fenômenos de carbonatação e corrosão dos materiais eletródicos contribuem para diminuir a durabilidade das células a combustível alcalinas¹⁰. Sendo assim, apesar destes inconvenientes, o que faz com que este tipo de sistema atraia muita atenção de inúmeros pesquisadores é o fato de que em meio alcalino, ao contrário do meio ácido, o número de eletrocatalisadores não está limitado ao uso apenas de metais nobres, como a platina, por exemplo, que possui elevado preço e limitações de disponibilidade: outros metais como níquel e prata, além de dióxido de manganês, podem ser usados como eletrocatalisadores em meio alcalino.

2.3.2 Células que oxidam combustíveis líquidos

No estado atual de desenvolvimento da tecnologia de células a combustível, o único combustível que fornece densidades de corrente de interesse prático é o hidrogênio¹¹. Apesar disto, dificuldades de estocagem e transporte do hidrogênio dificultam a sua utilização em células a combustível, portanto novos combustíveis devem ser admitidos para substituir o hidrogênio, sem que haja perda de desempenho da célula.

Além das células de hidrogênio, existem também células de eletrólito líquido que empregam a oxidação direta de alcoóis como metanol ou etanol¹¹ e borohidreto de sódio, como combustíveis¹². Entretanto, as densidades de corrente geradas nestes dispositivos ainda são relativamente baixas. Os maiores problemas são a ineficiência dos catalisadores para a oxidação total dos líquidos combustíveis e também o fato de que o líquido pode

difundir-se do compartimento anódico para o catódico, através do eletrólito, diminuindo o desempenho do sistema. Este processo, conhecido como *crossover*, influencia fortemente a cinética da redução de oxigênio, o que tem sido extensivamente estudado no caso de metanol^{13,14,15}. Estudos utilizando célula de metanol direto mostraram que o processo de *crossover* conduz a altos valores de sobrepotenciais não só no ânodo como também no catodo, levando a uma diminuição da voltagem da célula. Além do mais, este efeito causa a diminuição da eficiência do cátodo devido à ocorrência de potencial misto, o qual é resultante da competição entre as reações de redução de oxigênio e reação de oxidação do metanol na superfície do material eletrocatalisador^{16,17,18,19}. Uma maneira de contornar estes problemas é o desenvolvimento de membranas de troca iônica que sejam menos permeáveis ao eletrólito líquido ou o desenvolvimento de eletrocatalisadores que sejam ativos para a reação de redução de oxigênio, e que sejam também tolerantes a oxidação do metanol, ou outro combustível líquido.

Dentre os combustíveis líquidos que vem sendo utilizados no ânodo das células a combustíveis, o borohidreto de sódio têm atraído bastante atenção dos pesquisadores. A seguir serão apresentadas as características de uma célula a combustível alimentada com borohidreto de sódio.

2.3.3 Célula a Combustível de Borohidreto Direto (DBFC)

Amendola foi o primeiro a mostrar interesse na oxidação direta do ânion tetrahydroborato (BH_4^-) no ânodo de uma célula a combustível²⁰. A célula a combustível de borohidreto direto (DBFC, do inglês *Direct Borohydride Fuel Cell*) pode ser uma alternativa graças a suas altas capacidade ($5,7 \text{ Ah g}^{-1}$) e densidade de energia ($9,3 \text{ Wh g}^{-1}$)

que combina uma alta voltagem teórica (1,64 V), em relação a outras células de eletrólito líquido clássicas, devido ao seu menor potencial no ânodo ($E^0 = -1,24$ V vs. NHE), com as vantagens da célula a combustível alcalina: muitas reações são mais rápidas em eletrólito alcalino do que em meio ácido. Outra vantagem é a utilização de eletrocatalisadores de metais não nobres sem perdas no desempenho da célula^{5,21,22}. Sendo assim, o borohidreto de sódio aparece como uma fonte alternativa para substituir o hidrogênio que alimenta o ânodo das células a combustível, pois além de apresentar as características acima descritas, o NaBH₄ é seguro, não tóxico, quimicamente estável e fácil de transportar em seu estado seco. Entretanto, seu uso submete-se a alguns inconvenientes uma vez que este combustível tem a capacidade de sofrer hidrólise quase-espontânea sobre uma grande variedade de materiais eletródicos²³.

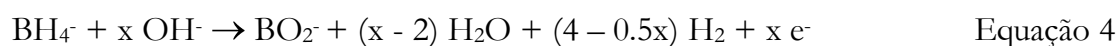
2.4 Reação anódica de oxidação do borohidreto

As células a combustível de borohidreto tem ainda uso limitado devido a vários problemas relacionados ao mecanismo e a cinética complexa da reação anódica de oxidação do borohidreto (BOR, do inglês *Borohydrid Oxidation Reaction*). Esta reação pode envolver 8 elétrons por espécie BH₄⁻ (equação 3)^{12,23}, e sua cinética e mecanismo de reação dependem de diversas variáveis, tais como composição da solução (pH, [BH₄⁻], etc.), tipo de catalisador e temperatura^{22,24,25,26}. São poucos os eletrocatalisadores que levam à completa oxidação do ânion BH₄⁻ via 8 elétrons.



Os eletrocatalisadores mais utilizados para a BOR são à base de Pt e Au, porém como acima mencionado, nestes casos além de ocorrer a reação de oxidação do

borohidreto (equação 3) há uma competição entre esta reação e a hidrólise heterogênea do íon BH_4^- (equação 4)^{24,25}, a qual leva à diminuição do número de elétrons trocados por íon BH_4^- devido à formação de H_2 que pode ser desprezado por não estar próximo do sítio ativo do eletrodo, fazendo assim com que não seja oxidado^{27,28,29}.



Em Pt, a eficiência faradáica está em torno de 25 – 50%. Entretanto, pode-se obter um aumento nesta eficiência se o tempo de residência do gás hidrogênio nas vizinhanças dos sítios de Pt for aumentado pois o H_2 formado pode então ser eletrooxidado e produzir 2 elétrons por molécula de H_2 (Equação 5)^{30,31}.



O mecanismo da BOR para a Pt pode envolver a competição entre diversas etapas eletroquímicas ou químicas³². Chatenet et al.³⁰ estudaram a eletrocatalise da oxidação de borohidreto em eletrodo rotatório em condições próximas à do estado estacionário e os resultados mostraram que a reação ocorre por dois possíveis caminhos: (i) hidrólise de BH_4^- seguida pela reação de eletrooxidação do H_2 formado (equações 4 e 5), onde o número de elétrons envolvidos aumenta com a espessura ou rugosidade da camada catalítica, devido ao maior tempo de residência do H_2 para sua eletrooxidação); (ii) reação de oxidação direta do íon BH_4^- (equação 3) formando BO_2^- , para maiores valores de potencial do eletrodo. Ainda não se conhece qual a relação existente entre a etapa de hidrólise e/ou oxidação do borohidreto em função do potencial do eletrodo e da morfologia das partículas. Espécies intermediárias estão adsorvidas na superfície do eletrocatalisador, porém, pouco se sabe sobre como a força de adsorção dos

intermediários reacionais que dependem da estrutura eletrônica do metal, influencia no mecanismo da reação.

Quanto ao uso do ouro como eletrocatalisador, a idéia de que este material não catalisa a hidrólise heterogênea do BH_4^- ³³ vem sendo revisada, pois estudos em eletrodos de disco-anel rotatórios demonstraram que a BOR em Au envolve a produção de 4,5 a 7,5 elétrons por ânion BH_4^- , dependendo das condições de operação empregadas³⁴. A baixa eficiência faradáica pode estar relacionada com a liberação de hidrogênio, provavelmente vinda da formação do intermediário BH_3OH^- (Equação 6), que, posteriormente, pode ser hidrolisado com a formação de BO_2^- (Equação 7)³⁵:



No caso do ouro a eletrooxidação de H_2 não ocorre e, portanto, não contribui com a geração de elétrons. Estudos feitos utilizando a técnica de espectrometria de massas eletroquímica diferencial *on line* (DEMS, do inglês *Differential Electrochemical Mass Spectrometry*), demonstraram a baixa eficiência faradáica do Au ³⁴ para a BOR.

Neste trabalho, a quantidade de H_2 formada foi monitorada em diferentes potenciais de polarização do eletrodo. Foi visto que a produção de H_2 é próxima de zero em potenciais próximos do circuito aberto (0,2 V), aumenta com o aumento do potencial, passando por um máximo em torno de 0,5 V, depois diminuindo até potenciais próximos de 1,0 V *vs.* ERH. Entretanto, ainda não está bem fundamentado se a reação de hidrólise depende exclusivamente do potencial do eletrodo e se há alguma dependência com a morfologia do eletrocatalisador de Au (*bulk vs.* nanopartícula).

1.5 Reação Catódica de Redução de Oxigênio

O estudo da reação de redução de oxigênio (RRO) tem fundamental importância, visto que ocorre também em baterias metal/ar e no cátodo de reatores cloro-soda avançados em desenvolvimento. Em baterias de metal/ar, o cátodo promove a reação de redução de oxigênio (RRO) do ar³⁶. Nos eletrocatalisadores de cloro/soda, a aplicação de um cátodo de oxigênio em substituição ao cátodo de hidrogênio convencional teoricamente reduziria a voltagem da célula em 1,23 V, devido à natureza das reações envolvidas³⁷. Na prática, a redução pode chegar a ser entre 0,8 e 1,0 V o que representaria uma economia de aproximadamente 1/3 do consumo da energia elétrica, em comparação com os cátodos de hidrogênio.

Para as células a combustível, a RRO tem sido o foco de muita atenção devido à sua complexidade tanto do ponto de vista mecanístico como também do ponto de vista cinético. São vários os fatores que contribuem para este fato³:

- a RRO é extremamente lenta quando comparada a outras reações eletroquímicas como a reação de oxidação de hidrogênio;
- o potencial reversível para a RRO é próximo ao de diversas outras reações correlatas. Por exemplo, o potencial padrão reversível da RRO é de 1,23 V vs. ERH, enquanto que para reação de redução de PtO_2 o valor é de 1,11 V e para a redução de PtO , 0,98 V.
- a faixa de potencial na qual a reação ocorre situa-se em uma região bastante anódica. Nesta faixa de potencial, a maioria dos metais dissolve-se ou forma óxidos passivos (cataliticamente inativos).

A RRO ocorre por dois mecanismos gerais, conforme ilustrado abaixo³⁸:

1 Mecanismo Direto:

Meio alcalino:



Meio ácido:



2 Mecanismo Peróxido:

Meio alcalino:



Seguido pela reação de redução do íon peróxido



Ou por uma reação de decomposição / desproporcionamento



Meio ácido:



Seguido por:

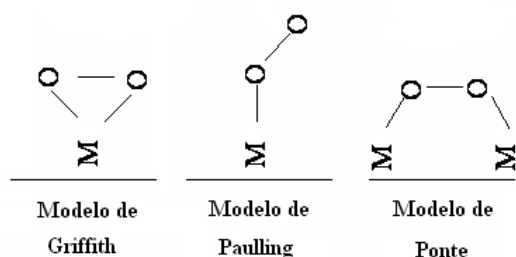


Ou por:

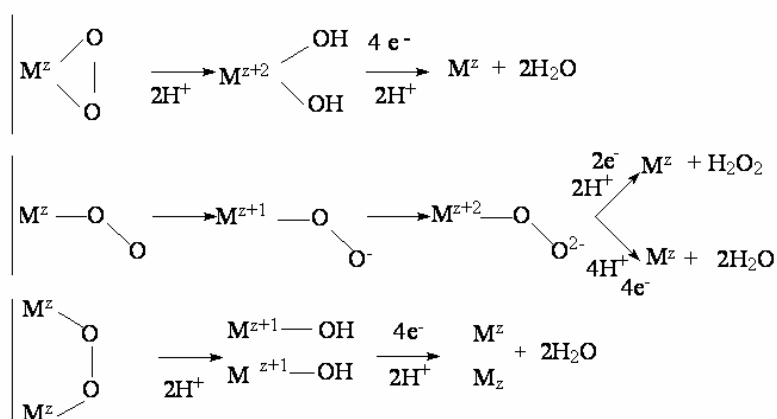


Os potenciais apresentados correspondem aos valores no estado padrão vs. eletrodo de referência de hidrogênio (ENH) a 25 °C.

Um fator preponderante que determina qual será o mecanismo pelo qual o oxigênio será reduzido na superfície de um determinado catalisador é o modo pelo qual a molécula se adsorve nesta superfície. Um quadro com as possíveis rotas reacionais para a redução de O₂ está apresentado na Figura 3. De acordo com este esquema, há três formas pelas quais as moléculas de oxigênio podem se adsorver na superfície do eletrodo, sendo elas indicadas pelos modelos de Griffith, Pauling e Ponte³⁹. Se a adsorção seguir os modelos de adsorção de Griffith e de Ponte, o mecanismo de redução envolverá 4 elétrons. Por outro lado, se a adsorção seguir o modelo de Pauling, eventualmente a redução dar-se-á segundo um mecanismo envolvendo 2 elétrons, resultando como produto o HO₂⁻. Adicionalmente, estas etapas de adsorção poderão ocorrer simultaneamente e a preponderância de um ou outro mecanismo dependerá dos impedimentos estéricos e do espaçamento entre os sites ativos ou, em outras palavras, do material eletródico e/ou das condições experimentais empregadas.



(a)



(b)

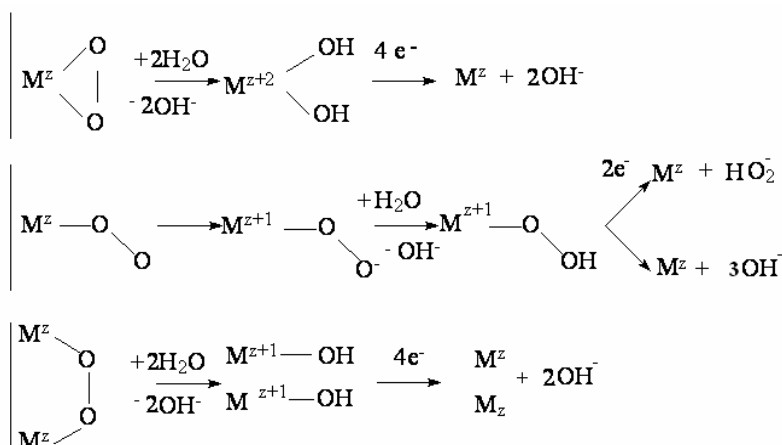
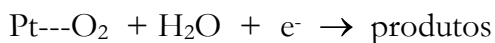
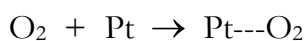


Figura 3. Possíveis rotas reacionais da reação de redução de oxigênio: (a) em meio ácido e (b) em meio alcalino.

Tomando-se a Pt como eletrocatalisador, tem sido proposto que a RRO em meio alcalino ocorre em várias etapas, a primeira correspondendo à adsorção do O_2 na superfície e a segunda, uma etapa eletroquímica, dadas por:



sendo a última a etapa determinante de velocidade. Do ponto de vista cinético, as demais etapas são pouco importantes, pois ocorrem após a etapa determinante de velocidade.

Um dos grandes desafios no desenvolvimento de catalisadores para a RRO a serem aplicados em sistemas práticos é a utilização de materiais de baixo custo e bom desempenho. Como mencionado acima, a redução de O_2 em eletrólitos alcalinos é mais favorável do que em meio ácido, o que é uma das principais vantagens do sistema alcalino em relação aos sistemas ácidos (PEMFC e PAFC). Além disso, o alto tempo de vida e a possibilidade da aplicação de catalisadores de metais não-nobres fornecem a grande vantagem desse sistema em relação a todos os outros sistemas de células a combustível de baixa temperatura de operação. Isso porque em meio alcalino os materiais são mais estáveis e a cinética da reação de redução de oxigênio é superior em relação ao meio ácido. Mesmo assim, o sobrepotencial do eletrodo de oxigênio é substancialmente alto mesmo em meio alcalino (0,3 – 0.4 V), o que é o principal responsável pela perda de eficiência das células em geral⁴⁰.

Muitos eletrocatalisadores têm retido a atenção da comunidade científica, tais como metais ou óxidos de RuO_2 , Au, Ag, MnO_2 , entre outros. Estes materiais são promissores, pois são bifuncionais permitindo tanto a redução de O_2 bem como a decomposição de intermediários reacionais formados a partir da redução via 2 elétrons.

Diante de todo o contexto apresentado, fica claro que o desenvolvimento de eletrocatalisadores para reação de redução de oxigênio (RRO), tolerantes à presença de borohidreto de sódio no cátodo faz-se extremamente necessário. Sendo assim, o uso de óxidos de manganês suportados em carbono (MnO_x/C) parece ser bastante promissor, uma vez que estes materiais atuam como mediadores de elétrons⁴¹, são bastante ativos para a RRO em meio alcalino e não são ativos para a oxidação do borohidreto. Maiores

detalhes sobre o uso destes eletrocatalisadores para a RRO em meio alcalino serão apresentados mais adiante.

A dependência da atividade frente à reação de redução de oxigênio em função do metal eletrocatalisador e das modificações no metal eletrocatalisador foi discutida em trabalhos prévios^{42,43}. Nesses estudos, a adsorção de oxigênio nos metais é relacionada com o número de elétrons desemparelhados, com cada átomo de oxigênio requerendo dois elétrons da banda d para a formação da ligação. Nessa situação, uma alta cobertura por oxigênio é prevista para metais com alto número de elétrons desemparelhados. Assim, ouro, que não possui elétrons d desemparelhados, tem menor cobertura por óxidos que rutênio, que apresenta maior número de elétrons desemparelhados. Neste enfoque, as propriedades catalíticas são governadas pela força de adsorção dos intermediários. Alta força de adsorção resulta em alto grau de recobrimento e a saída mais difícil do intermediário do eletrodo. Por outro lado, uma fraca força de adsorção resulta em baixo grau de cobertura e mais fácil saída dos intermediários. Em função da redução de oxigênio envolver um passo de adsorção no mecanismo da reação, a vacância da banda d do metal eletrocatalisador acaba desempenhando um importante fator na cinética da redução.

Outro efeito que altera a força de adsorção de adsorbatos intermediários tem sido proposto por Mukerjee⁴⁴, onde a RRO foi investigada em meio ácido em Pt e ligas de Pt dispersas sobre carbono, onde a força de adsorção foi associada à eletronegatividade do metal eletrocatalisador. Foi verificado que o grau de recobrimento por óxidos superficiais provenientes do eletrólito em potenciais altos (onde a RRO ocorre) é menor nas ligas de Pt em comparação com Pt/C. Isso foi explicado com base na equação de Pauli, que define a força de adsorção como diretamente proporcional a diferença dos quadrados das

eletronegatividades do metal e do adsorbato. Assim, verificou-se por medidas de XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) que, como os metais considerados fazendo liga com Pt, tais como, Cr, Co e Ni, retiram densidade eletrônica da Pt, a eletronegatividade da Pt deve aumentar. Dessa forma, a diferença entre as eletronegatividades do metal (Pt na liga) e do adsorbato (espécies oxigenadas) deve diminuir, o que reduz a força de adsorção. Em consequência, a cobertura de óxidos provenientes de intermediários oxigenados ou do eletrólito diminui, aumentando o número de sítios livres para a adsorção de O₂, o que explica maior atividade das ligas de Pt em relação à Pt pura.

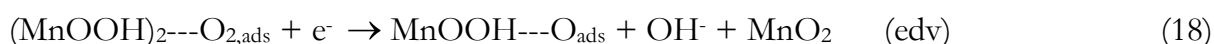
1.7 Eletrocatalise da RRO em Mn_yO_x

Outros materiais promissores que têm sido investigados para a RRO são vários óxidos de manganês, devido à sua estabilidade química e eletroquímica, baixo custo e relativamente alta atividade. Além disso, os óxidos de manganês têm a habilidade de absorver e liberar elevada quantidade de carga em um curto período de tempo.⁴⁵ Estes materiais são bastante interessantes, pois permitem a redução total do O₂ seguindo um total de 4 elétrons, mas são materiais difíceis de caracterizar devido ao fato de que existe uma grande variedade de formas alotrópicas apresentando estruturas cristalográficas que lhes conferem características próprias. A atividade eletroquímica dos MnO_x está relacionada a fenômenos de inserção/desinserção protônica, os quais dependem de sua estrutura cristalográfica.

A dependência da atividade com o arranjo estrutural dos MnO_x foi sistematicamente investigada por Cao et al.⁴⁶ em experimentos efetuados com eletrodos de difusão de gás de elevada área superficial. Com base nos resultados obtidos os autores

definiram uma escala de atividade: $\beta\text{-MnO}_2 < \lambda\text{-MnO}_2 < \gamma\text{-MnO}_2 < \alpha\text{-MnO}_2 \approx \delta\text{-MnO}_2$ que, de acordo com os autores, está diretamente relacionada com a facilidade com que os diferentes óxidos têm de se regenerar após a descarga. Esta propriedade está diretamente ligada às propriedades redox do óxido, mais especificamente com o par $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$ que participa diretamente da redução do oxigênio como mediador da transferência eletrônica na região de controle cinético. Todas as características acima descritas serviram de base para estudos subsequentes⁴⁵ que resultaram em uma proposta de mecanismo da RRO sobre óxidos de manganês que é a mais aceita hoje em dia. Observa-se experimentalmente que a reação tende a 4 elétrons, porém quantidades variáveis de H_2O_2 são sistematicamente observadas. Portanto, a RRO catalisada por óxidos de manganês deve ocorrer pelo mecanismo direto e/ou em série que podem ser descritos pelas seguintes seqüências reacionais⁴⁷:

1. Mecanismo direto: 4 elétrons por molécula de O_2 :



2. Mecanismo via peróxido: 2 elétrons por molécula de O_2 :





Pelos esquemas acima apresentados, nota-se claramente que a redução do oxigênio ocorre concomitantemente com a redução do óxido de manganês que participa, independentemente do mecanismo de reação, como mediador da transferência eletrônica. O oxigênio adsorve-se sobre a superfície do óxido reduzido (MnOOH) ocorrendo ou não quebra da ligação O-O e então um elétron é transferido à molécula adsorvida (etapa determinante da velocidade) gerando peróxido ou íons hidroxila e regenerando o óxido de manganês que se reduz novamente regenerando sítios ativos para que a reação prossiga.

Outra possível explicação para as diferentes atividades em função do arranjo estrutural é a disposição geométrica dos centros de adsorção que favorece determinada rota reacional. Este tipo de efeito foi proposto por Yang et al.⁴⁸ que sugeriram que óxidos amorfos possuem um maior número de sítios ativos adequados para a rota de redução completa do que óxidos cristalinos com uma orientação preferencial.

Como mencionado anteriormente, o processo de redução da espécie Mn^{IV} resulta em Mn^{III}, sendo que este processo pode ser acompanhado pela dissolução da espécie MnOOH, e por esta razão estudos foram feitos com o objetivo de tornar o material mais estável eletroquimicamente. Estudos prévios mostraram que óxidos de manganês dopados com Ni(II) dispersos sobre carbono de alta área superficial exibem considerável atividade catalítica para a reação de redução do oxigênio, sendo o caminho 4 e⁻ favorecido para estes materiais, provavelmente porque a adição de um metal de transição estabiliza a fase intermediária Mn^{III}/Mn^{IV}. Tal característica torna estes materiais bastante atrativos para o uso no cátodo de células a combustível alcalinas.

1.8 Influência das propriedades da superfície do substrato de carbono

A redução de O_2 sobre carbono tem sido estudada tanto em meio ácido quanto em meio alcalino^{49,50,51}, observando-se que sua atividade eletroquímica é mais significativa em meio alcalino além de depender da natureza do carbono empregado. As propriedades da superfície do carbono (área específica, presença de grupos oxigenados) influenciam fortemente no comportamento eletroquímico do eletrodo^{52,53,54}. Por exemplo, a presença de espécies oxigenadas tem influência significativa sobre as interações eletrônicas do carbono com o O_2 ^{52,53}. Por isso, o tratamento da superfície do carbono exerce um papel importante na atividade eletrocatalítica para a redução de oxigênio. O caminho reacional de redução de O_2 varia em função da natureza do carbono utilizado, mas no geral a redução da molécula de oxigênio segue majoritariamente o mecanismo 2 elétrons formando íons peróxido de hidrogênio HO_2^- que são bastante corrosivos podendo degradar prematuramente a célula eletroquímica⁵⁵.

1.9 Motivação e Objetivos

A busca por dispositivos conversores de energia química em energia elétrica aumenta a cada dia e, dentre os diversos tipos de sistemas, célula alcalina de borohidreto direta (DBFC) vem ganhando muito espaço. Assim, faz-se necessária a constante busca

pela compreensão dos mecanismos reacionais que ocorrem tanto no cátodo quanto no ânodo deste tipo de sistema.

Neste trabalho o estudo é focalizado tanto na reação de redução do oxigênio como na reação de oxidação de borohidreto, tendo como elemento elemento em comum eletrocatalisadores à base de MnO_x/C , com ou sem dopagem com Ni (II), cujas conseqüências, para ambas as reações, ainda tem sido exploradas na literatura. Neste contexto, os objetivos do presente trabalho pode ser assim definidos;

- Preparar e caracterizar óxidos de manganês suportados em carbono, com diferentes estruturas cristalinas e investigar suas atividades para a RRO e ROB;

- Investigar as propriedades eletrônicas e estruturais desses materiais por XANES (do inglês, *X-ray absorption near edge structure*);

- Investigar o efeito da adição de níquel em eletrocatalisadores à base de MnO_x dispersos sobre diferentes tipos de substratos de carbono sobre a atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio na presença e na ausência de borohidreto de sódio em meio alcalino;

- Investigar através das técnicas de espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR, do inglês, Fourier Transform Infra Red Spectrometry) in situ e espectrometria de massas eletroquímica diferencial *on line* (DEMS, do inglês Differential Electrochemical Mass Spectrometry), o mecanismo da reação de oxidação do borohidreto de sódio quando catalisadas pelos óxidos de manganês acima descritos;

CAPITULO II

2 *EXPERIMENTAL*

2.6 Catalisadores de Mn_yO_x/C

2.6.1 Síntese de materiais com diferentes fases cristalinas

Neste trabalho sintetizou-se MnO_x/C por diferentes métodos de preparação:

- i) Decomposição térmica de nitrato de manganês. Neste método uma quantidade apropriada do precursor ($Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$) é misturada a uma suspensão contendo carbono Vulcan e mantida em ultrasom por 20 minutos. Após, o solvente (H_2O) é evaporado e o material é levado ao forno a $220^\circ C$ por 1 hora, em atmosfera de ar.
- ii) Oxidação do sulfato de manganês por permanganato de potássio. Este método consiste em formar uma solução contendo $KMnO_4$ a $95^\circ C$ e uma outra contendo $MnSO_4$ e carbono a $80^\circ C$; após a solução contendo $KMnO_4$ é misturada com $MnSO_4$. Em seguida o material é resfriado a temperatura ambiente, filtrado, lavado várias vezes e seco em estufa a $110^\circ C$ durante 6 horas.
- iii) Redução de permanganato de potássio. Neste terceiro método uma quantidade de carbono Vulcan é imersa em solução 2,0 M de H_2SO_4 por 2 horas a temperatura de $70 - 95^\circ C$ para dispersão; após isto, uma quantidade adequada de $KMnO_4$ é adicionada mantendo a suspensão sob agitação, sendo finalmente o material filtrado, lavado e seco a $80^\circ C$.

2.6.2 Materiais com diferentes substratos de carbono e teores de Ni(II)

A fim de caracterizar o efeito do substrato de carbono sobre a eletrocatalise da RRO, foi feito um estudo detalhado usando três tipos de carbono de alta área superficial para a preparação dos catalisadores, sendo estes Monarch 1000 (M1000, Cabot), e MM225 (negro de acetileno) ou E350 (ENSACO[®] carbono negro) ambos da Timcal. Os valores de superfície específica para cada um destes materiais estão apresentados na Tabela 2. Para este estudo, o método de preparação dos catalisadores adotados foi o método ii) descrito anteriormente.

Tabela 2. Valores de Superfície Específica para os diferentes substratos

Carbono	Superfície Específica (m ² g ⁻¹)
M1000	343
MM225	660
E350G	770

2.7 Caracterização físico-química dos materiais à base de MnO_x/C

2.7.1 Caracterização in situ das propriedades físicas e estruturais dos MnO_x/C ao longo da síntese

A análise da natureza das espécies de Mn_yO_x/C presentes em função da temperatura do tratamento térmico e da atmosfera de decomposição dos nitratos de manganês foi realizada por XANES na borda K do Mn. A borda K do espectro de XANES para metais de transição 3d envolve promoções sucessivas de elétrons do orbital 1s para bandas de valência, estados de alta energia de ligação e eventualmente para o contínuo. Em ambientes centrossimétricos, a transição de menor energia que envolve

excitações $1s - 3d$ é proibida por simetria. Entretanto, em estruturas com baixas simetrias, a hibridização ou combinações dos orbitais d-p permitem um ganho em intensidade dessa transição. Características de espalhamento múltiplo e outras transições ressonantes também ocorrem nesta região de energia, principalmente para óxidos metálicos. Para os óxidos metálicos (Mn) aqui considerados, a intensidade de transições mais alta observada corresponde à transição $1s - 4p$ e a transição de menor intensidade corresponde a $1s - 3d$, que é proibida por simetria e cuja intensidade depende da valência ou estado de oxidação do Mn⁵⁶.

Foram obtidos espectros de XANES *in situ* na borda K do Mn utilizando a linha DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Para a preparação das amostras, prensou-se quantidade apropriada de $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ disperso sobre carbono Vulcan[®] aglutinado com nitreto de boro (BN), sobre um disco de papel de carbono. Em seguida foram coletados espectros de absorção de raios X na borda K do Mn (6539 eV) em atmosfera de ar e nitrogênio, variando a temperatura de 25 a 550 °C, sendo que em 220 e 550 °C, a temperatura foi mantida 1 hora em cada caso.

Também foram obtidos espectros de XANES *ex situ* na borda K do Mn, sendo estes experimentos também conduzidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron utilizando a linha XAFS 2. Para a preparação das pastilhas, quantidade apropriada do catalisador MnO_x/C , já decomposto termicamente em atmosfera de ar e N_2 , foi misturada com Nafion e álcool isopropílico e levada em ultra-som para homogeneização, após evaporação do solvente o material foi depositado sobre um disco de papel de carbono e prensado.

2.7.2 Morfologia cristalina dos MnO_x/C e tamanho dos cristalitos

Para a determinação das diferentes fases dos Mn_yO_x foi utilizado um difratômetro de raios X (DRX) Philips TW 1730, usando radiação Fe K α e recalculada para radiação Cu K α . A equação de Scherrer⁵⁷ foi usada para estimar o tamanho médio dos cristalitos:

$$D = k\lambda / B \cos \theta \quad (23)$$

onde:

D = tamanho médio dos cristais na direção do plano de difração;

k= constante de proporcionalidade

λ = comprimento de onda da radiação

θ = ângulo de difração

β = parâmetros que dependem da largura da meia altura do pico de difração.

O parâmetro β da equação acima é composto por dois fatores: o achatamento devido ao tamanho dos cristais (B) e o achatamento experimental (b). Este último pode ser determinado por calibração do difratômetro. Admitindo-se que os picos de difração podem ser representados como curvas de Gauss, o parâmetro β pode ser calculado como:

$$\beta = (B^2 - b^2)^{1/2} \quad (24)$$

2.7.3 Composição e morfologia e área específica das partículas

A morfologia das partículas, forma e composição, foi investigada usando um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (HR-TEM) JEOL 2010, equipado com um espectroscópio de dispersão de raios X (EDS, do inglês Energy

Dispersive Spectroscopy). A carga total de cada componente presente nos catalisadores à base de MnO_x foi obtida por espectroscopia de emissão atômica baseada em plasma indutivamente acoplado (ICP-AES), depois da digestão das amostras em *água régia* concentrada, como descrito na literatura⁵⁸.

Acoplando estes dados com aqueles obtidos das análises de DRX e HR-TEM, foi possível determinar a área ativa dos electrocatalisadores então determinar a atividade específica (SA), que corresponde à corrente medida por área em determinado potencial, neste caso os valores de SA para os diferentes materiais foram calculados a 0,0 V *vs.* NHE. A atividade mássica (MA), dada pela corrente obtida em relação da quantidade em gramas do componente ativo do electrocatalisador no potencial de 0,0 V *vs.* NHE foi também calculada usando dois métodos diferentes: o primeiro assume que o componente ativo dos electrocatalisadores NiMnO_x/C é o MnO_2 , enquanto o segundo assume ($\text{MnO}_2 + \text{Ni}$) como componentes ativos.

2.8 Caracterização eletroquímica dos materiais à base de MnO_x/C

A célula eletroquímica utilizada consistiu em um sistema com 4 eletrodos, contendo um eletrodo disco rotatório como eletrodo de trabalho, uma folha de ouro como contra eletrodo, uma esfera de ouro como eletrodo trabalho e um eletrodo Hg-HgO em 1 M de NaOH como eletrodo de referência (+ 0,1 V *vs.* NHE, Radiometer Analytical). Os experimentos eletroquímicos foram conduzidos por um potenciostato multicanal (VMP2, Bio-Logic[®] Science Instruments) controlado por um computador. Os voltamogramas cíclicos, obtidos depois de desaerar a solução eletrolítica com gás argônio durante 20 minutos, foram registrados no intervalo de potencial de 0,2 a - 0,5 V *vs.* NHE.

Os experimentos de redução de oxigênio foram realizados a $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ depois da saturação do eletrólito com oxigênio. Antes de cada voltametria cíclica, o potencial foi mantido por 2 minutos no potencial inicial de $0,2 \text{ V vs. NHE}$, para garantir uma superfície inicial idêntica para todos os materiais, portanto, é importante notar que os electrocatalisadores à base de NiMnO_x/C não foram pré-reduzidos antes dos estudos da RRO.

Um disco de carbono vítreo ($\phi = 5 \text{ mm}$ e área geométrica = $0,196 \text{ cm}^2$) foi utilizado como substrato para depositar a camada ativa com os catalisadores desejados⁵⁹ e assim formar o eletrodo de trabalho. Para a preparação da camada catalítica, preparou-se uma suspensão contendo $12,5 \text{ mg}$ de MnO_x/C ou NiMnO_x/C , $1,0 \text{ mL}$ de álcool isopropílico e $20 \text{ }\mu\text{L}$ de solução de Nafion 5 %, que foi mantida em ultra-som até a completa homogenização. Em seguida, $20 \text{ }\mu\text{L}$ desta suspensão foram depositados sobre o disco de carbono vítreo e o solvente evaporado à temperatura ambiente. As medidas eletroquímicas se deram em eletrodo disco rotatório 101, Radiometer Copenhagem, em solução de $1,0 \text{ M}$ de NaOH pura (Suprapur Merck) e na presença de 10^{-2} M de NaBH_4 (Suprapur Merck).

Para tornar a discussão mais quantitativa, os dados de polarização no disco em várias velocidades de rotação e potenciais, para cada electrocatalisador investigado, foram usados para a construção das curvas de Koutecky-Levich (j^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$). O número de elétrons envolvidos na RRO é, portanto, inversamente proporcional à inclinação da reta, de acordo com⁶⁰:

$$1/j = 1/j_k + 1/j_{dl} = 1/B\omega^{1/2} \quad (25)$$

onde i_d é a corrente limite de difusão; B é o coeficiente de Levich:

$$B = 0,62 nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C^* \quad (26)$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na reação, $D = 1,56 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ é o coeficiente de difusão do oxigênio^{61,62}, $C^* = 8.8 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$ é a solubilidade do oxigênio na solução^{61,62}, $\nu = 1.19 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ é a viscosidade cinemática da solução de NaOH, todos a 25° C ⁶³ e ω (rad s^{-1}) é a velocidade de rotação do eletrodo rotatório.

2.4 Determinação dos produtos da eletro-oxidação do borohidreto por Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial (DEMS) on line.

Para a compreensão dos mecanismos das reações eletroquímicas, faz-se necessário o conhecimento não apenas de variáveis eletroquímicas (corrente faradaica, diferença de potencial, impedância, etc), mas também o conhecimento da natureza e quantidade das espécies químicas geradas na interface eletrodo/eletrólito. Embora algumas técnicas clássicas como a voltametria cíclica permitam especular sobre a natureza das reações e dos produtos formados, estes métodos são indiretos. Com o intuito de superar essa limitação, Bruckenstein e Gadde⁶⁴ conduziram experimentos por meio da conexão de uma célula eletroquímica a um espectrômetro de massas, utilizando-se de eletrodo poroso hidrofóbico como interface entre o alto vácuo no espectrômetro de massa e a pressão atmosférica na célula eletroquímica. Assim, foi possível a coleta dos produtos voláteis das reações eletroquímicas, diretamente no sistema de entrada do espectrômetro de massa usual. Ainda, fazendo-se o uso de bombas turbomoleculares, Wolter⁶⁵ obtiveram rápido tempo de resposta (em torno de 0,5 s), o que possibilitou a detecção *on line* (detecção praticamente instantânea) dos produtos formados, em função do potencial do eletrodo. Tal técnica é denominada de Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial, DEMS

on line. Esta técnica, portanto, permite determinar e quantificar os produtos voláteis formados na eletro-oxidação do borohidreto de sódio.

O equipamento de DEMS é formado por uma conexão de uma célula eletroquímica a um espectrômetro de massas, usando membrana hidrofóbica [(Teflon) (Gore-Tex ® PTFE – porosidade de 0,02 μm)] como interface entre o alto vácuo no espectrômetro de massa e a pressão atmosférica na célula eletroquímica. O sistema experimental está representado na Figura 4. A célula eletroquímica é acoplada à entrada do espectrômetro de massas quadrupolar (a). As substâncias na interface da membrana hidrofóbica se difundem para a pré-câmara (b). Na pré-câmara, uma baixa pressão é mantida por uma bomba turbomolecular (e). Nesta câmara, a maioria dos gases que entram no espectrômetro de massas (principalmente moléculas de água) é eliminada e uma porção mais restrita entra em uma segunda câmara (c), onde está o analisador de massas (analisador quadrupolar).

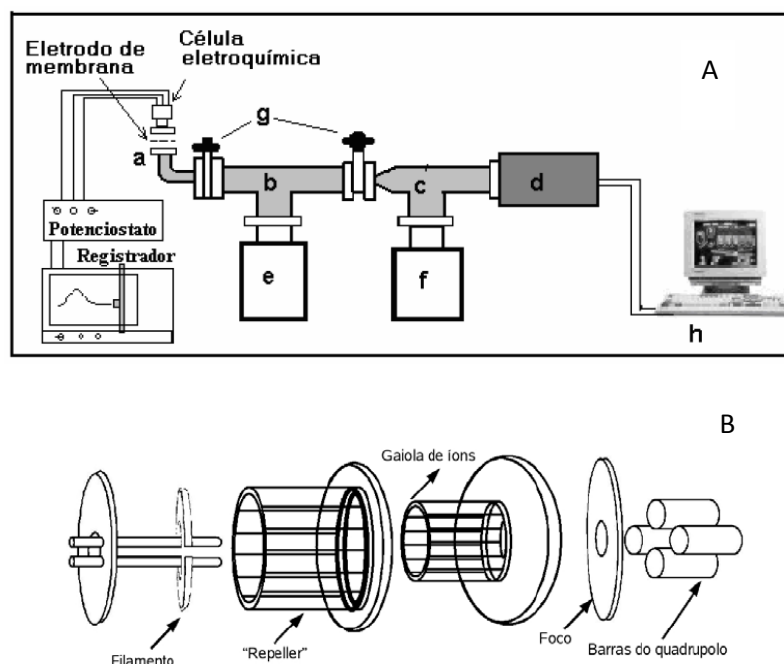


Figura 4: (A) Equipamento de DEMS para os experimentos eletroquímicos *on-line*. Entrada para célula eletroquímica a, pré-câmara de vácuo b, câmara com analisador quadrupolar c, unidade eletrônica de controle d, bombas turbomoleculares e, f, válvulas g, computador h, (B) Analisador de massas quadrupolar⁶⁵.

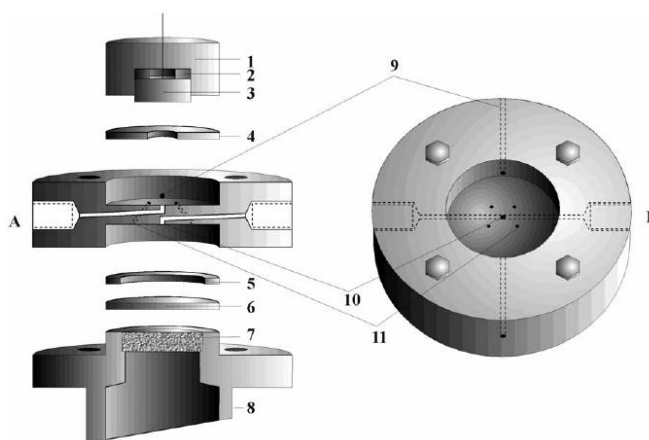


Figura 5: Célula eletroquímica (Kel-F) para experimentos de fluxo constante. (1) suporte para eletrodo de trabalho; (2) Suporte para eletrodo de trabalho; (3) eletrodo de trabalho de carbon vítreo; (4), (5) espaçadores de Teflon; (6) membrana porosa de Teflon; (7) fritada de aço inoxidável; (8) conexão de aço inoxidável ao MS; (9) capilares; (10) capilares de entrada e saída de eletrólito; (11) capilares de conexão. (a) imagem lateral do corpo da célula de Kel-F; (b) imagem de cima da célula⁶⁶.

A eletro-oxidação do borohidreto de sódio investigada por DEMS *on line* foi conduzida em uma célula eletroquímica, como apresentado na Figura 5. Estes

experimentos de DEMS foram feitos para eletrocatalisadores à base de MnO_x dispersos sobre os diferentes tipos de carbono, obtidos pelo método de preparação ii (citado anteriormente). Um disco de carbono vítreo foi usado como substrato para preparar as camadas ativas dos catalisadores desejados ($\phi = 9$ mm, área geométrica = $0,283 \text{ cm}^2$). Para a preparação da camada catalítica, inicialmente 2,0 mg de catalisador de MnO_x/C ou NiMnO_x/C foram suspensos em uma mistura contendo 2 mL de álcool isopropílico, 20 μL de uma solução de Nafion (5 % em álcool, DuPont). Depois da homogeneização ultrasônica, 80 μL desta suspensão foram depositados sobre o disco de carbono vítreo, e o solvente foi evaporado a temperatura ambiente. Foi usada uma célula eletroquímica (Figura 5) com configuração de 4 eletrodos, contendo um eletrodo de trabalho, um fio de ouro como contra eletrodo, um segundo eletrodo auxiliar de fio de ouro, e um eletrodo de referência de Hg-HgO em 1,0 M NaOH.

A base da célula foi separada da câmara do espectrômetro de massas por uma membrana hidrofóbica porosa [poli(tetrafluoroetileno) (PTFE)]. Mais detalhes sobre este tipo de sistema pode ser encontrada na ref⁶⁶. As medidas de DEMS foram feitas monitorando a corrente iônica referente à massa 2 do H_2 ($m/z = 2$), o qual é proveniente da reação de hidrólise do íon BH_4^- , em um equipamento Omnistar GSD 301 controlado pelo software Quadstar (ambos Pfeiffer-Vacuum). O eletrodo de trabalho foi conectado ao coletor de corrente do potenciostato (Autolab) através de um fio de ouro.

Os voltamogramas cíclicos foram registrados a 10 mV s^{-1} no intervalo de potencial de -1,1 a 0,55 V *vs.* Hg-HgO, exceto no caso do Au/C (usado para efeito de comparação) onde o intervalo de potencial foi de -0,88 a 0,55 V *vs.* Hg-HgO.

Os experimentos foram inicialmente feitos com eletrólito alcalino de NaOH 1,0 M; a solução foi primeiramente desaerada com gás argônio e após saturada com oxigênio a fim de obter o branco da corrente iônica de H₂ para cada material. Em seguida, à solução de NaOH foi adicionado 1,0 mM de NaBH₄ e repetiu-se o procedimento de monitoramento da corrente iônica referente a massa de H₂. Devido à baixa solubilidade do oxigênio molecular em eletrólito alcalino (10⁻³ M), o fluxo de eletrólito foi mantido constante (~15 μL s⁻¹).

2.5 Determinação dos produtos e dos adsorbatos da eletro-oxidação do borohidreto por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) *in situ*.

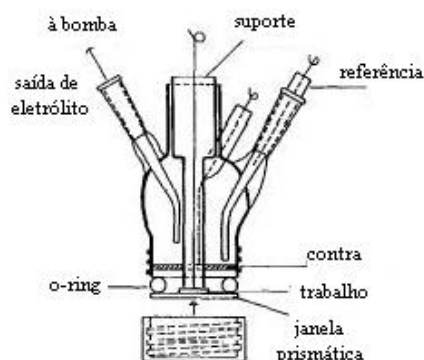
A técnica de espectroscopia de FTIR *in situ* é também uma importante ferramenta para a determinação e o estudo de espécies químicas em solução e/ou adsorvidas sobre o eletrodo na interface eletrodo/solução. É possível, portanto, identificar os intermediários adsorvidos e os produtos formados na reação de eletro-oxidação, como por exemplo, do borohidreto de sódio. Como esta técnica é *in situ*, as transformações ou reações eletroquímicas que ocorrem próximas ou na superfície do eletrodo podem ser estudadas em função do potencial. Para os experimentos de FTIR, foi utilizada uma célula eletroquímica como mostra a Figura 6. A janela transparente ao infravermelho, que é composta por CaF₂, é fixada na base da célula espectro-eletroquímica, por onde o feixe de infravermelho é direcionado até a superfície do eletrodo de trabalho (Figura 6 A). Para a coleta dos espectros, o eletrodo é colocado muito próximo à janela do infravermelho, formando entre o eletrodo e a janela uma camada fina de eletrólito, cuja espessura é

estimada entre 1-10 μm . Na camada fina a difusão está restringida e, portanto, todas as informações obtidas nos espectros referem-se aos processos que ocorrem na superfície do eletrodo e na camada fina de solução.

A espectroscopia de FTIR *in situ* é, portanto, de fundamental importância para a compreensão da eletrocatalise de oxidação do borohidreto, pois é possível o monitoramento dos adsorbatos e dos produtos provenientes da oxidação deste combustível.

O espectrômetro utilizado foi o Nicolet Nexus 670, equipado com detector MCT acoplado a um sistema de resfriamento por nitrogênio líquido e adaptado para receber a célula espectro-eletróquímica. A célula espectro-eletróquímica consistiu em um sistema de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho composto por um disco de carbono vítreo ($\phi = 9 \text{ mm}$, área geométrica = $0,283 \text{ cm}^2$), onde foi depositada a suspensão catalítica, um contra eletrodo de Au e eletrodo de referência 1,0 M Hg-HgO. Para a preparação da suspensão catalítica pesou-se 1,0 mg do catalisador de interesse à base de MnO_x/C (C = M1000, MM225 e E350) em 10 mL de álcool isopropílico. As medidas eletróquímicas foram conduzidas em um potenciostato Solartron 1285. O potencial foi variado de -1,0 – 0,5 V vs. Hg-HgO. A solução eletrólítica consistiu de 1,0 M de NaOH e 1,0 M NaBH_4 (ambos Suprapur Merck). Ao mesmo passo foram coletados espectros de infravermelho com transformada de Fourier, o número de onda variou entre 4000 e 1111 cm^{-1} (janela de CaF_2) com uma resolução de 8 cm^{-1} . Foram obtidos espectros de infravermelho para cada potencial aplicado, sendo o potencial inicial -1,0 V vs. Hg-Hg, variando num passo de 100 mV, até 0.5 V vs. Hg-HgO.

A



B

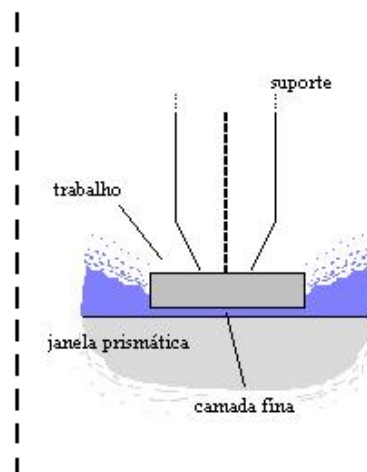
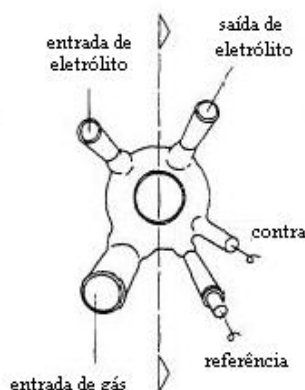


Figura 6: (A) Detalhes da célula de infravermelho adaptada para medidas de FTIR *in situ*. (B) Ilustração da configuração de filme fino de eletrólito entre a janela transparente do infravermelho e o eletrodo estabelecido durante a medida⁶⁷.

CAPITULO III

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização físico-química dos materiais

3.1.1 Efeito das condições de síntese dos eletrocatalisadores MnO_x sobre suas propriedades estruturais.

Como mencionado anteriormente os óxidos de manganês foram preparados por três diferentes métodos. Os resultados das análises de DRX para estes materiais são mostrados na Figura 7. Estes resultados mostram que para cada método utilizado houve a formação de diferentes fases de MnO_x . Para o método de decomposição térmica de nitratos, observou-se que os picos correspondem à estrutura β - MnO_2 e Mn_2O_3 ; para o método de oxidação de sulfato de manganês por permanganato de potássio, os picos não são muito definidos, mas caracterizam a formação de diferentes fases, como MnOOH

(fase preponderante), Mn_3O_4 e Mn_2O_3 , enquanto que para o método de redução do permanganato de potássio por ácido sulfúrico, as reflexões correspondem à estrutura α - MnO_2 , como mostra os espectros apresentados na Figura 7.

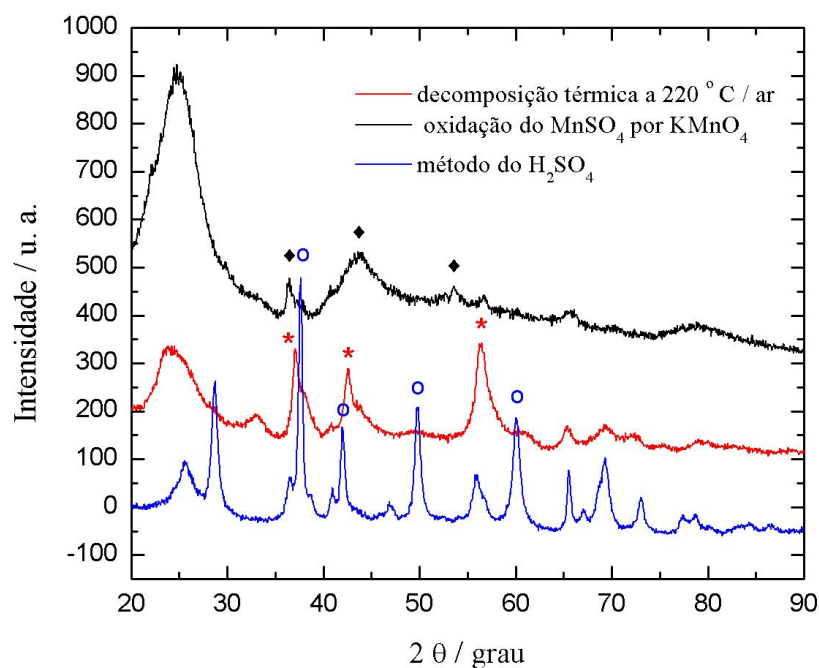


Figura 7: Difrátogramas de raios X para óxidos de manganês sintetizados por diferentes métodos.

As propriedades estruturais dos óxidos de manganês obtidos por decomposição térmica de nitratos (método i) sob diferentes atmosferas foram estudadas ao longo da síntese por XANES *in situ*. Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 8. Nota-se que o perfil do conjunto de curvas é bastante semelhante, independentemente da atmosfera utilizada. Em todos os casos o perfil é típico dos óxidos de manganês, sendo que o pequeno ombro correspondente à transição $1s - 3d$, que é proibida por simetria, aparece claramente na energia de 6555 eV, enquanto que o pico de maior intensidade referente à transição $1s - 4p$ manifesta-se entre 6570 – 6600 eV.

A Figura 9 compara os espectros de XANES obtidos na borda K do Mn, em diferentes temperaturas, em atmosfera de ar. Observa-se que a partir de 100 °C a região da linha branca assume um perfil diferente do inicial e, em 200 °C o perfil muda novamente, mantendo-se o mesmo até 550 °C.

As Figuras 10 e 11 comparam os espectros obtidos para o MnO_x preparado a partir de nitrato do manganês como precursor com os espectros dos padrões MnO₂ e Mn₂O₃, para os materiais tratados na presença de ar e nitrogênio, respectivamente. É possível notar que em 200 °C e sob atmosfera de ar o nitrato de manganês é convertido em Mn₂O₃ e esta fase prevalece até o final (550 °C) da reação. Para os espectros obtidos sob atmosfera inerte de gás nitrogênio (Figura 11), pode ser feita a mesma observação que a anterior, porém, neste caso, é possível notar que em 550 °C há uma pequena mudança na estrutura do material quando comparado com o espectro a 200 °C.

Comparando os resultados de XANES com os resultados obtidos por DRX (Figura 7), os quais apresentaram reflexões típicas de β-MnO₂ e Mn₂O₃, é possível notar que durante as análises *in situ* de XANES (a 220 °C) somente está presente a fase Mn₂O₃. Deve-se notar, no entanto, que os difratogramas de raios X foram obtidos a temperatura ambiente, depois do resfriamento e exposição da amostra ao ar. Este fato indica que a fase Mn₂O₃, apesar de inicialmente estar presente em maior quantidade é menos estável e reestrutura-se após o resfriamento.

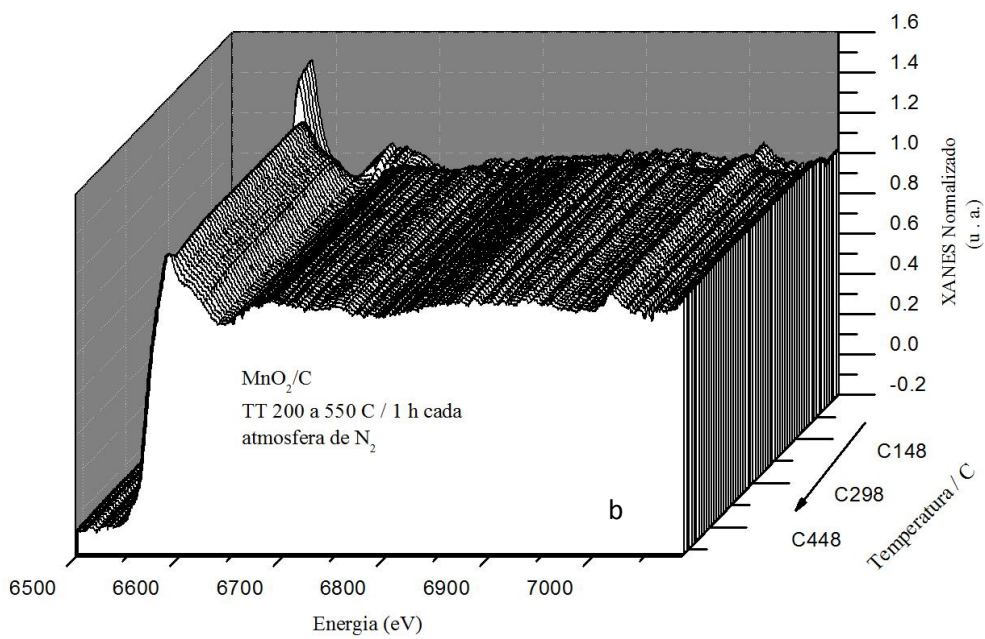
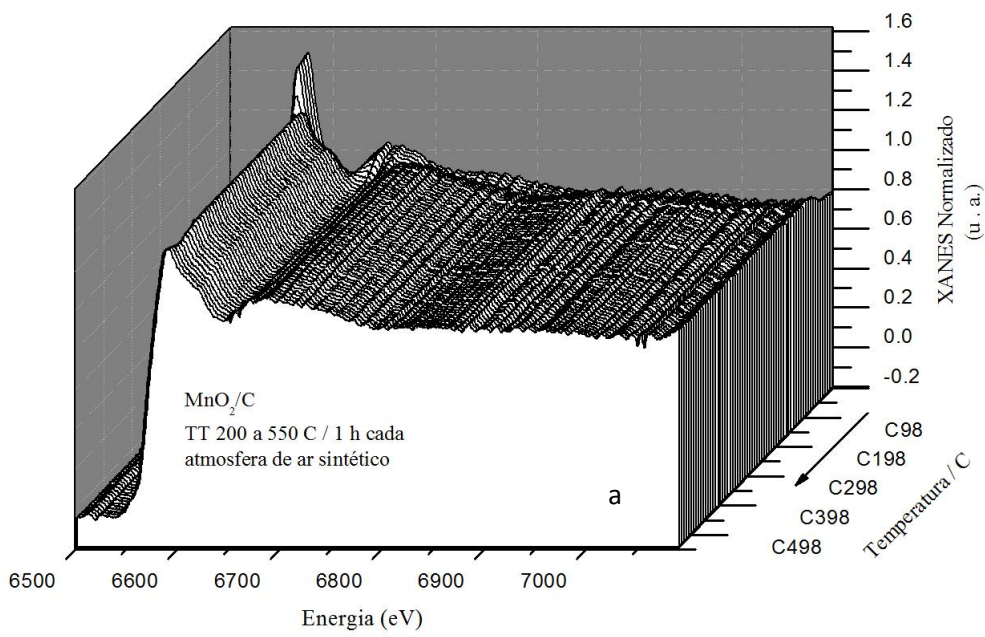


Figura 8: Espectros de XANES na Borda K do Mn (6539 eV).

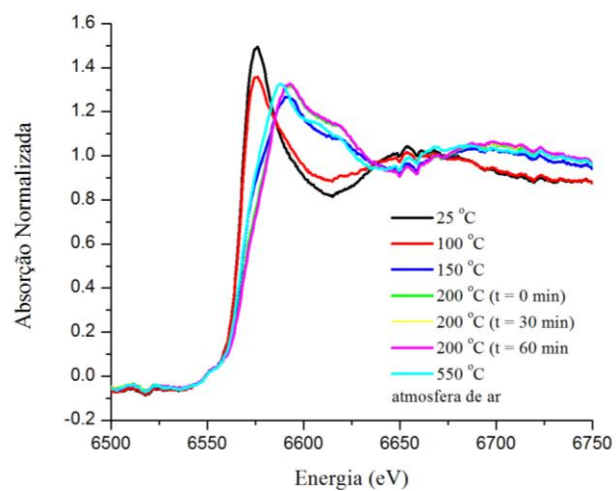


Figura 9: Espectros de XANES na Borda K do Mn (6539 eV). Atmosfera de ar sintético.

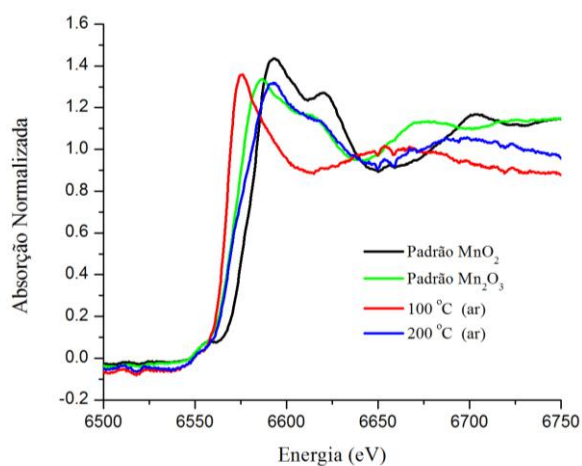


Figura 10: Espectros de XANES na Borda K do Mn (6539 eV). Comparação com os espectros padrões. Atmosfera de ar sintético.

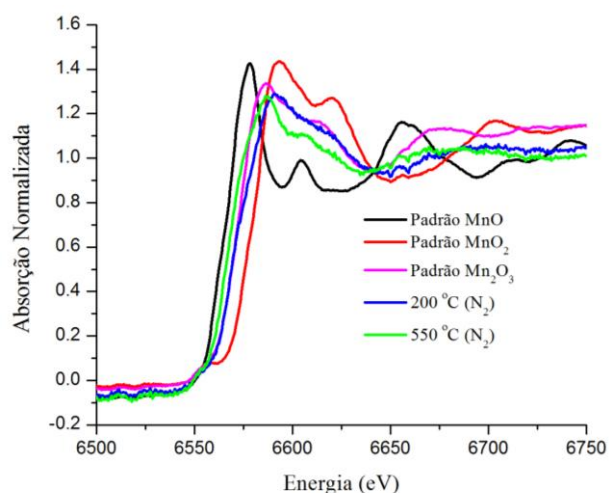


Figura 11: Espectros de XANES na Borda K do Mn (6539 eV). Comparação com os espectros padrões. Atmosfera inerte de nitrogênio.

A Figura 12 mostra os espectros XANES obtidos à temperatura ambiente dos óxidos de manganês preparados a 220 °C em diferentes atmosferas. Na Figura 12a estão comparados os espectros de XANES para o catalisador tratado em atmosfera inerte de N₂ com os padrões das folhas metálicas Mn₂O₃, MnO₂ e β-MnO₂. Nota-se que a intensidade correspondente à transição 1s – 4p é similar em todos os espectros e a transição de menor intensidade, a chamada pré-borda, cuja intensidade depende da estrutura do óxido, é similar para o catalisador tratado termicamente em N₂ e o padrão Mn₂O₃. Estes resultados confirmam os resultados de DRX (também obtidos a temperatura ambiente) indicando, a presença de uma mistura de fases.

Para melhor caracterizar estes materiais foram feitos cálculos matemáticos de combinação linear dos padrões de XANES apresentados e o melhor resultado está apresentado na Figura 12 b, a qual compara o resultado da combinação linear com os espectros de XANES obtidos para o material na presença e na ausência de NaOH 1,0 M. Este estudo foi feito com o intuito de investigar quais mudanças de fase ocorrem quando

o catalisador é submetido à presença do eletrólito. Os resultados obtidos mostram que os óxidos de manganês obtidos por decomposição térmica de nitratos em atmosfera inerte de N_2 (Figura 12 b) apresentam-se na forma de 80 % MnO_2 e 20 % Mn_2O_3 , o que está de acordo com os resultados obtidos por DRX. Em relação à presença do eletrólito, os resultados evidenciam aumento na intensidade da linha branca, o que significa dizer que houve mudança do estado de oxidação do Mn, e uma diminuição da ocupação da banda 4p do Mn, que deve ser decorrente da transferência de elétrons do Mn para o oxigênio, provavelmente gerando a espécie Mn_3O_4 , ou seja, um complexo contendo óxidos de manganês (II) e (III) os quais são eletroquimicamente inativos, como será visto mais adiante. Este composto pode ter sido formado pela redução dos óxidos de manganês inicialmente presentes, a partir da oxidação do carbono.

O mesmo estudo foi feito para o catalisador obtido por decomposição térmica de nitratos em atmosfera de ar e os resultados são mostrados nas Figuras 12c e d. Aqui a combinação linear dos padrões também indicou que a amostra obtida apresenta-se na forma de 80 % MnO_2 e 20 % Mn_2O_3 (Figura 12 c), porém neste caso, o espectro obtido para o material na presença de 1,0 M de NaOH é similar ao obtido na ausência do eletrólito, o que significa dizer que óxidos de manganês obtidos em atmosfera de ar a 220 °C são mais estáveis que aqueles obtidos em atmosfera inerte, sendo que estes resultados estão de acordo com os já relatados na literatura^{68,69}.

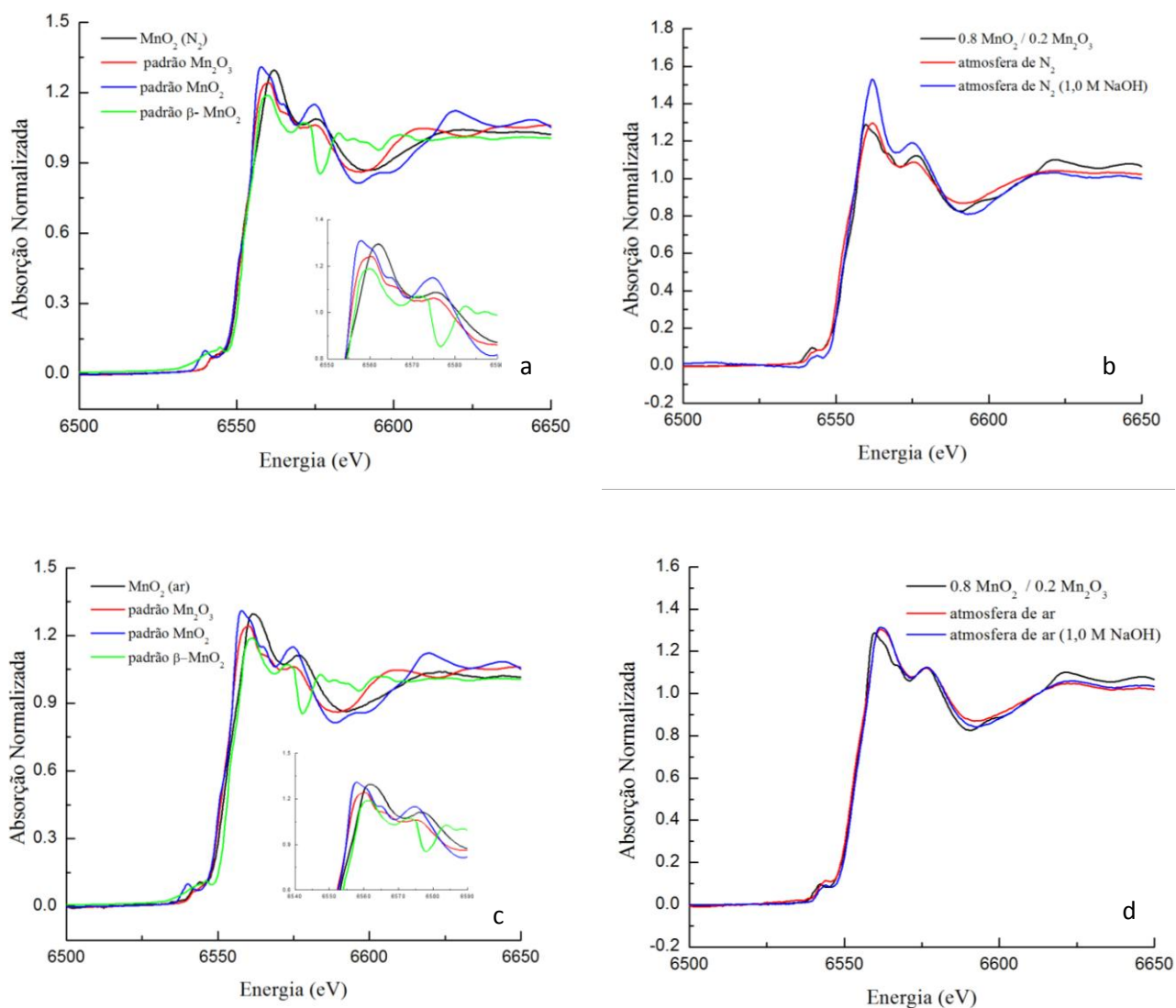


Figura 12: Espectros de Xanes *ex situ* na borda K (6539 eV) do Mn.

3.1.2 Caracterizações voltamétricas dos eletrocatalisadores de MnO_x/C .

A Figura 13 apresenta voltamogramas cíclicos (terceiro ciclo) para os óxidos de manganês obtidos pelos diferentes métodos. Os perfis dos voltamogramas são bastante semelhantes em particular para os materiais produzidos pelos métodos i e ii. No entanto, as magnitudes das correntes são bastante distintas para os distintos materiais indicando que as áreas ativas (A) seguem a ordem $A_i > A_{iii} > A_{ii}$.

Os picos A0/C0 provavelmente representam a oxidação/redução $\text{Mn}(\text{OH})_2 / \text{Mn}_2\text{O}_3$ (ou MnOOH em estado desidratado), porém este processo parece ocorrer em pequena extensão, conforme evidenciado pela baixa intensidade do pico. O par A1/C1 deve envolver alguma interconversão do HMnO_2 (ou MnOOH) a MnO_2 . Finalmente, o pico A2 está relacionado com a decomposição anódica da água em oxigênio molecular⁷⁰. Para o material sintetizado pelo método (iii) os picos não são bem definidos e o processo $\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ ocorre em menor intensidade (pico C1).

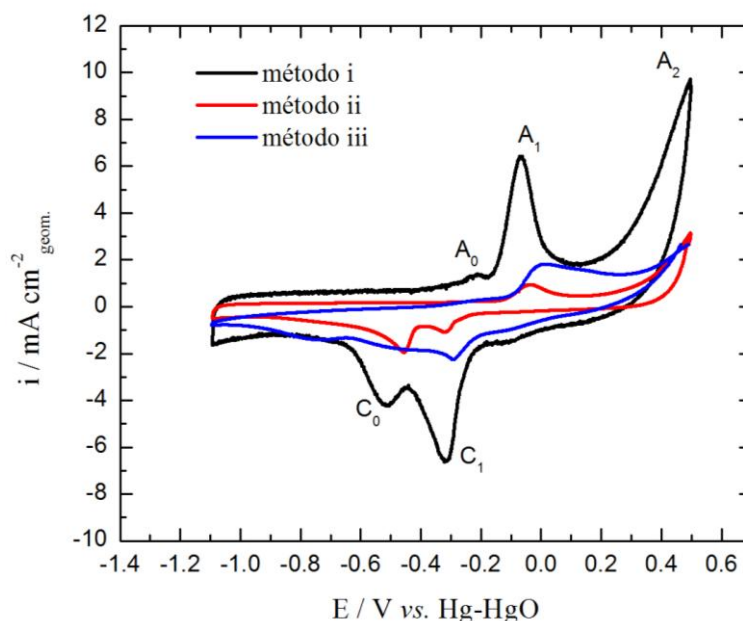


Figura 13: Voltamogramas cíclicos para óxidos de manganês sintetizados por diferentes métodos. 1 M NaOH, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Markovic et al⁷¹ demonstraram que cátions hidratados de metais alcalinos interagem com espécies oxigenadas adsorvidas sobre Pt, causando grandes conseqüências. Os autores mostraram que as interações não covalentes desempenham um papel importante nas propriedades eletrocatalíticas de reações importantes que ocorrem nas células a combustível. Os resultados por eles obtidos mostraram que a densidade de carga do eletrólito alcalino MOH (sendo $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{e Cs}$) tem um efeito dramático sobre a

velocidade da eletroredução do oxigênio, da eletrooxidação do hidrogênio e da eletrooxidação do metanol na superfície da Pt.

Sendo assim, neste trabalho foi feito um estudo a fim de compreender o efeito do cátion do eletrólito suporte sobre os processos redox dos óxidos de manganês. Para estes experimentos utilizaram-se electrocatalisadores de MnO_x preparados pelo método de decomposição térmica de nitratos (método ii), sendo que as soluções eletrolíticas utilizadas foram 1,0 M de MOH (M = Na, K e Li), todos a 25 °C. Foram obtidos voltamogramas cíclicos a 5 mV s⁻¹ em cada eletrólito e os resultados são apresentados na Figura 14, para varreduras múltiplas correspondentes aos ciclos 1 a 10.

Os voltamogramas cíclicos para catalisadores obtidos pelo método de decomposição térmica mostraram em KOH 1,0 M um par redox (Fig. 14 a) situado em -0,2 / -0,55 V *vs.* Hg-HgO, que corresponde ao processo Mn^{III}/ Mn^{IV}. Após 10 ciclos foi possível notar que há uma diminuição destes picos, provavelmente causada por um processo de formação de espécies irreversíveis, dissolução do material, crescimento das partículas e até mesmo a inserção do cátion K⁺ proveniente do eletrólito utilizado. Quando se comparam estes resultados com os obtidos na presença de NaOH 1,0 M (Fig. 14 b) observa que este par redox é menos definido, sendo que tal fato indica que pode estar ocorrendo inserção de cátions na estrutura dos óxidos de manganês ou que o eletrólito utilizado tem grande influência no processo de dissolução dos electrocatalisadores. Observou-se também, que na presença de KOH aparece um pico de oxidação situado em 0.3 V *vs.* Hg-HgO fato que não ocorre na presença de NaOH, sendo que o processo correspondente ainda não é conhecido. Para o caso onde se utilizou LiOH como eletrólito (Fig. 14 c), observou-se que já no segundo ciclo o pico situado em -0.35 V *vs.* Hg-HgO desaparece, indicando que o material perde a sua atividade electroquímica.

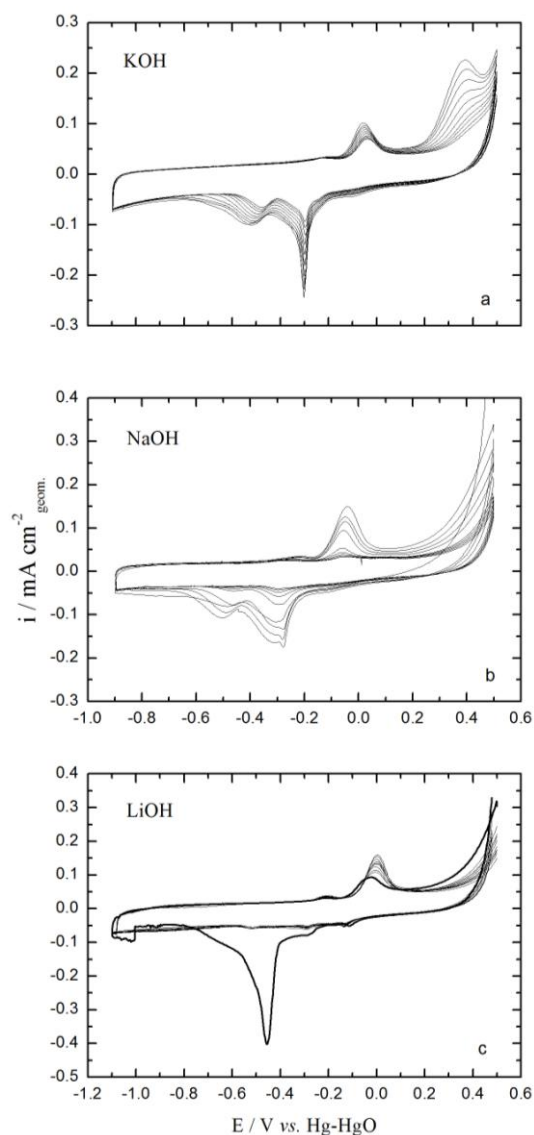


Figura 14: Voltamogramas cíclicos (1 a 10 ciclos) para MnO_x/C em diferentes eletrólitos. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Em resumo, observa-se um comportamento irreversível dos eletrocatalisadores de MnO_x/C quando ciclados de forma múltipla nos diferentes eletrólitos alcalinos. Esta irreversibilidade pode ser atribuída à formação de fases Mn_3O_4 eletroquimicamente inativas, como evidenciadas pelos difratogramas de raios X (Figura 15b) obtidos para as amostras após a ciclagem em cada eletrólito alcalino. Uma comparação destes resultados com aqueles de XANES *ex situ* (Figura 13) mostram que para materiais obtidos por decomposição térmica de nitratos em atmosfera inerte, a formação da fase Mn_3O_4 ocorre

desde o primeiro contato com o eletrólito, porém no caso de catalisadores obtidos por decomposição térmica dos nitratos em atmosfera de ar, a formação da fase inativa somente se dá após a ciclagem do eletrocatalisador em uma célula eletroquímica.

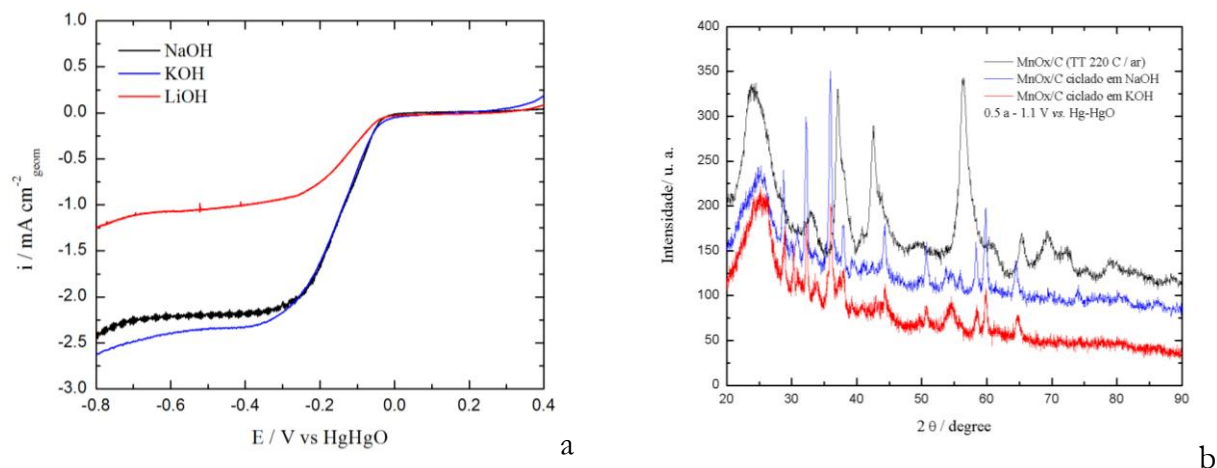


Figura 15: (a) Curvas de polarização para RRO em diferentes eletrólitos e (b) Difratomogramas de raios X obtidos para os materiais MnO_x/C após ciclagem em diferentes eletrólitos.

Figura 15 a compara as curvas de polarização para a RRO nos diferentes eletrólitos alcalinos, todos 1,0 M. Como pode ser visto, em todos os casos o potencial de início da RRO é semelhante em todos os casos, porém, para o eletrocatalisador ciclado em eletrólito LiOH 1,0 M, as densidades de corrente são bastante inferiores quando comparada com os eletrocatalisadores ciclados em NaOH e KOH, o que mais uma vez evidencia a formação de fases eletroquimicamente inativas, para este caso.

3.3.3 Efeito do substrato de carbono e da presença de Ni (II) sobre a composição e estrutura dos óxidos de manganês.

Para este estudo envolvendo eletrocatalisadores NiMnO_x/C dispersos em diferentes tipos de carbono (M1000, MM225 e E350G), foi considerado o método de

preparação (ii), com a finalidade de comparar os resultados obtidos com trabalhos prévios⁴⁵, onde os autores estudaram o efeito do níquel em óxidos de manganês dispersos sobre carbono Chezacarb para a RRO em meio alcalino.

A composição das nanopartículas foi investigada por ICP-AES. Os resultados estão mostrados na Tabela 3. Em todos os casos, observa-se que a carga de Mn nos catalisadores variou de 8,6 – 17,9 wt % de Mn, enquanto que a carga de Ni, proveniente da dopagem, variou de 0,18 – 2,2 wt %. Os resultados também mostraram algumas mudanças na massa de NiMnO_x dependendo da natureza do suporte de carbono utilizado, com uma média de 18 ± 2, 24 ± 7 e 22 ± 2 wt % NiMnO_x/C (C = M1000, MM225 e E350G, respectivamente) (Tabela 3).

Tabela 3. Composição (obtida pelas análises de ICP-AES) e tamanho do cristalito para os diferentes materiais a base de NiMnO_x/C. wt % MnO₂ foi calculada assumindo que cada átomo de Mn é combinado com dois átomos de O para formar MnO₂

Catalisador	Composição				d_{DRX} (nm)
	wt.% Ni	wt.% Mn	wt.% MnO ₂	wt.% MnO ₂ + Ni	
M1000 - 2.0 g Ni	2.2	8.6	13.7	15.9	2.1
M1000 - 1.0 g Ni	1.3	9.6	15.2	16.5	1.8
M1000 - 0.5 g Ni	0.9	10.4	16.5	17.4	2.0
M1000 - 0.3 g Ni	0.7	11.4	18.0	18.7	1.5
M1000 - 0.2 g Ni	0.5	11.6	18.4	18.9	1.8
M1000 - 0.1 g Ni	0.3	13.2	21.0	21.3	2.3
M1000 - 0.0 g Ni	-	-	-	-	7.2
MM225 - 0.2 g Ni	0.7	17.9	28.3	29.0	5.7
MM225 - 0.1 g Ni	0.2	12.1	19.2	19.4	6.2
E350G - 0.2 g Ni	0.3	12.8	20.2	20.5	6.4
E350G - 0.1 g Ni	0.2	14.4	22.7	22.9	6.7

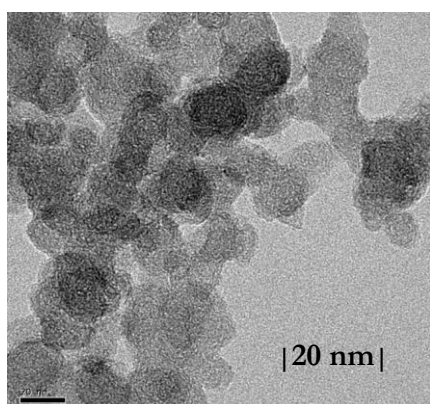
A Figura 16 mostra imagens representativas de TEM e HR-TEM para os catalisadores NiMnO_x/C dispersos nos diferentes substratos. É possível observar que as partículas destes materiais não exibem muito boa dispersão sobre o carbono (Fig. 16 a). A estrutura das fases muda dependendo do tipo de substrato utilizado e da quantidade de Ni presente na amostra; elas apresentam-se em forma *agulhas* nanocristalinas altamente orientadas para materiais dispersos sobre carbono M1000, para carga de Ni menor do que 0,5 g, enquanto que para materiais dispersos sobre carbono MM225 (ambas quantidades de Ni) e para M1000 com carga de Ni acima de 0,5 g, as estruturas apresentam-se na forma de aglomerados nanocristalinos. No caso do carbono E350G, observa-se a existência de uma mistura de ambas as fases, independentemente da quantidade de níquel presente na amostra. A Figura 16 b apresenta imagens de maior resolução, mostrando que as estruturas dos óxidos de manganês são altamente monocristalinas, mas apresentam várias orientações cristalográficas superficiais. Devido a heterogeneidade em relação à forma e ao tamanho de partícula, os resultados de HR-TEM não são muito adequados para se estimar o tamanho médio das partículas. Entretanto, das análises de TEM, estima-se que as *agulhas* nanocristalinas, quando presentes, exibem diâmetros da ordem de 5 nm e comprimentos perto de 100 nm.

Os resultados de DRX permitiram determinar se a presença de Ni resulta em alguma inserção dos átomos de Ni na estrutura dos óxidos de manganês ou se há geração de uma fase à base de níquel. Alguns difratogramas de raios X obtidos para os materiais NiMnO_x/C são mostrados na Figura 17. Várias estruturas cristalográficas são observadas como função da quantidade de Ni, com algumas diferenças mais drásticas notadas quando os carbonos MM225 e E350G são usados como substrato. Os espectros de DRX mostram reflexões típicas de manganita (MnOOH: picos em 45 e 55 °) no caso de

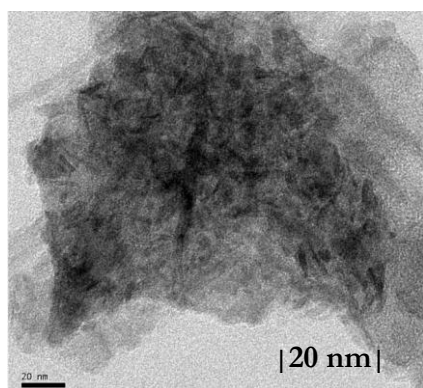
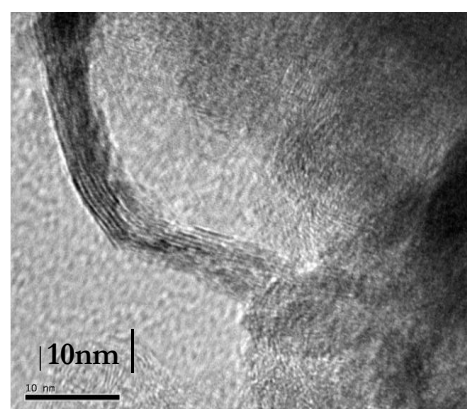
materiais suportados sobre carbono M1000, enquanto para MM225 e E350G o espectro mostra diferentes espécies de MnO_x como fase principal, com ausência de $MnOOH$. Nenhuma fase isolada de níquel foi detectada para amostras $NiMnO_x$ suportadas sobre carbono M1000 com baixa quantidade de Ni (o mesmo não foi detectado por TEM + EDS), indicando que os cátions divalentes Ni^{2+} foram totalmente inseridos na estrutura cristalina do MnO_x , e portanto há ocorrência de uma dopagem verdadeira, como já esperado⁷², enquanto que para o material disperso sobre carbono M1000 com maior quantidade de Ni, os difratogramas apresentaram reflexões típicas de fases mistas de $MnOOH$ e $NiMn_xO_y$. No caso dos materiais dispersos sobre os carbonos MM225 e E350G, a presença de fases NiO_2 e Ni é evidenciada pelos DRX, como indicam os picos em 38, 40, 52 e 55 °.

(a)

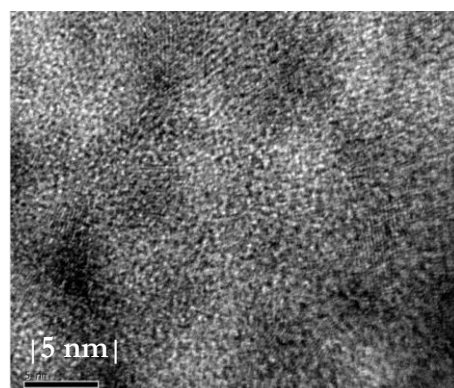
(b)



M1000 2.0 g Ni



M1000 0.5 g Ni



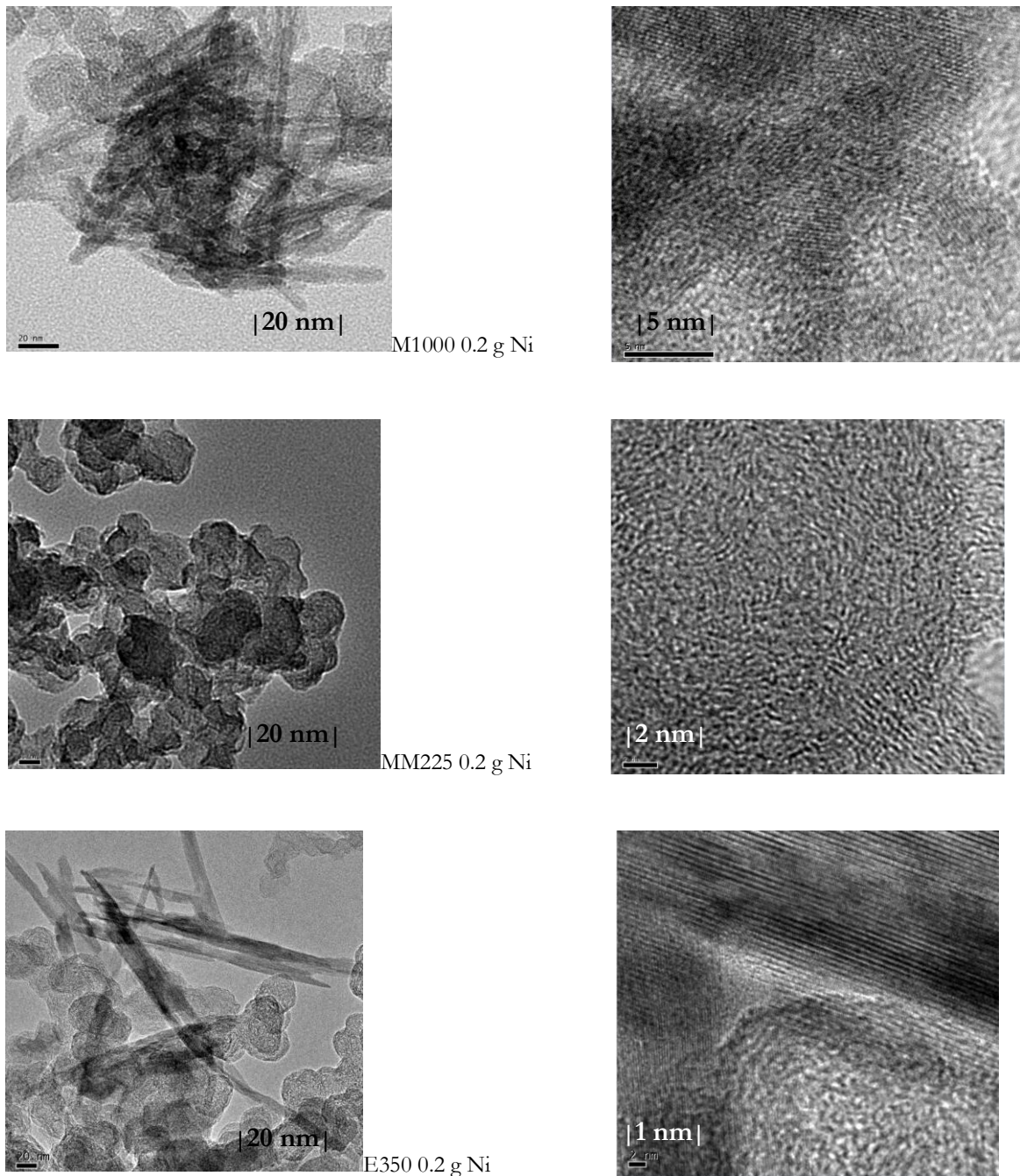


Figura 16. Imagens dos eletrocatalisadores de NiMnO_x/C . (a) TEM e (b) HR-TEM.

O tamanho médio dos cristalitos foi estimado usando a equação 23, e os resultados estão apresentados na Tabela 3. Para o cálculo envolvendo os materiais dispersos sobre carbono M1000, foi usado o pico de difração em $2\theta = 55^\circ$, o qual corresponde à fase MnOOH . Para os materiais MM225 e E350G, foi considerado o pico em $2\theta = 65^\circ$,

devido ao fato de que estas duas reflexões correspondem à fase MnO_2 em maior quantidade. O tamanho médio dos cristalitos foi estimado entre 1,5 – 6,7 nm para todos os catalisadores NiMnO_x/C .

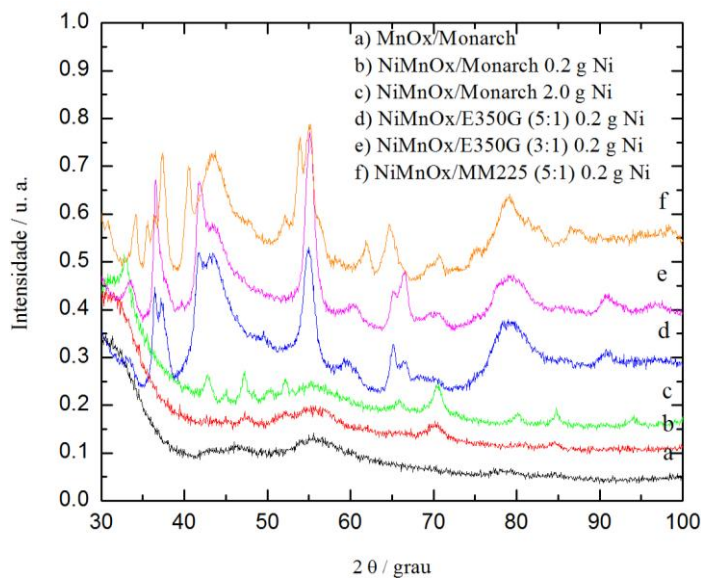


Figura 17. Difratogramas de DRX para os diferentes NiMnO_x dispersos sobre carbonos M1000, MM225 e E350G.

3.3.4 Caracterização eletroquímica dos materiais à base de NiMnO_x/C

A Figura 18 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos em solução 1,0 M NaOH, desaeada com argônio a 25 °C, $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$, para os eletrocatalisadores de NiMnO_x/C contendo 0,2 g Ni, dispersos sobre os diferentes substratos.

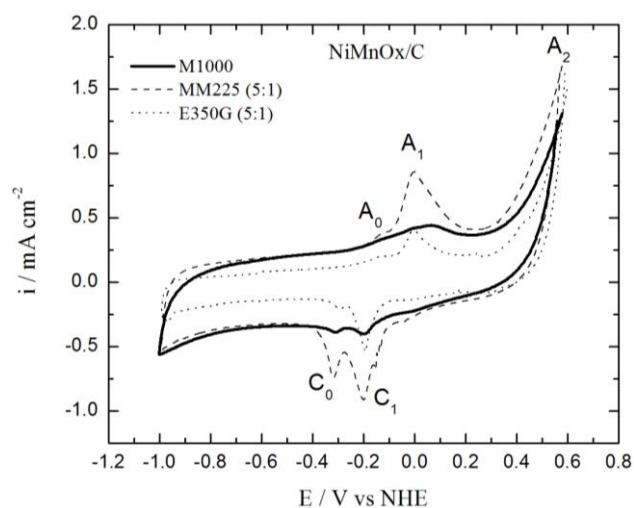
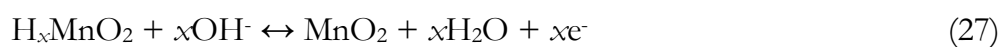


Figura 18: Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrocatalisadores NiMnO_x/C dispersos sobre os diferentes substratos, em solução 1 M NaOH, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $\nu = 1\text{ mV s}^{-1}$.

Os voltamogramas são similares àqueles apresentados na Figura 13 e também reportados por Lima et al⁶⁸, apresentando picos associados a uma série de processos redox, que devem se referir às reações de óxido-redução do MnO_2 , compreendendo dois passos consecutivos, que envolvem os pares redox $\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ e $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$. As atribuições dos picos A_0/C_0 , A_1/C_1 e A_2 foram feitas na página 45. Como mencionado o par A_1/C_1 deve envolver alguma interconversão do HMnO_2 (ou MnOOH) a MnO_2 , mas pode também conter alguma contribuição do par redox $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ (sendo assim, o pequeno ombro observado no pico C_1 do material $\text{NiMnO}_x/\text{E350G}$ poderia corresponder à redução de Ni^{III} a Ni^{II}). Este processo de inserção/deinserção de prótons é bem definido e observado em todos os casos, mas esta característica é mais evidenciada nos catalisadores formados com carbonos MM225 e E350G. Este processo de inserção/desinserção de prótons pode ser racionalizado em termos da reação geral:



As mudanças de valência do Mn associadas com a quantidade de próton inserida parecem ter um papel importante quando a RRO é eletrocatalisada por MnO_2 , como já mencionado em trabalhos prévios⁴⁵.

Um teste de estabilidade dos materiais em solução alcalina foi efetuado por voltametria cíclica e os resultados são mostrados na Figura 19. Para a amostra de MnO_x/C puro (Fig. 19 a) nota-se que o material sofre redução irreversível de óxidos metaestáveis no intervalo de potencial da RRO, como revelado pelo pico próximo de 0,05 V *vs.* NHE. Isto leva a uma rápida dissolução de MnOOH ⁴⁵.

Um exemplo de resultado obtido para amostras dopadas com Ni (II) é apresentado na Fig. 19b, a qual compara o primeiro e o vigésimo ciclos voltamétricos no intervalo de potencial de - 0,5 a 0,2 V *vs.* NHE, para $\text{NiMnO}_x/\text{M1000}$ 2,0 g Ni. Comparando estes voltamogramas com aqueles obtidos para MnO_x/C puro é possível confirmar a melhor estabilidade dos MnO_x/C dopados com Ni (II) em solução alcalina. Isto evidenciam a estabilidade do material a curto prazo, particularmente notando-se a ausência de dissolução de compostos à base de manganês nas formas de MnO_4^{2-} ou MnO_4^- . Os resultados estão de acordo com os obtidos para materiais suportados em carbono Chezacarb^{45,73}. Estes resultados confirmam que a adição de Ni (II) na estrutura do MnO_x é capaz de estabilizar as fases MnO_x ^{45,73}, ou seja, possivelmente a presença do Ni minimiza ou desacelera a formação da fase Mn_3O_4 .

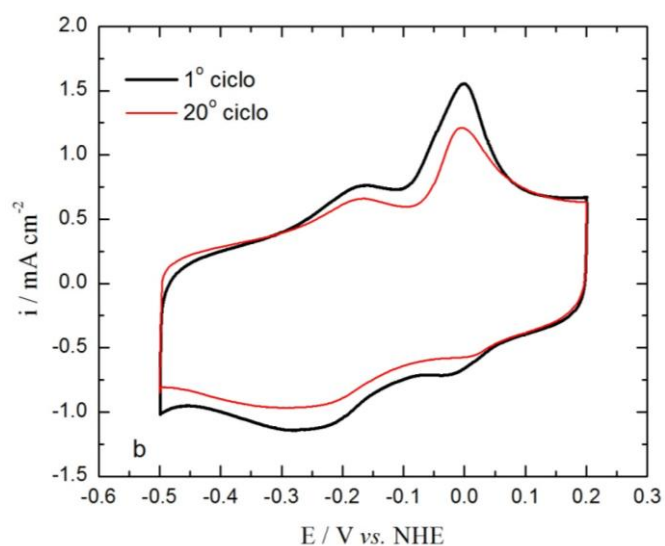
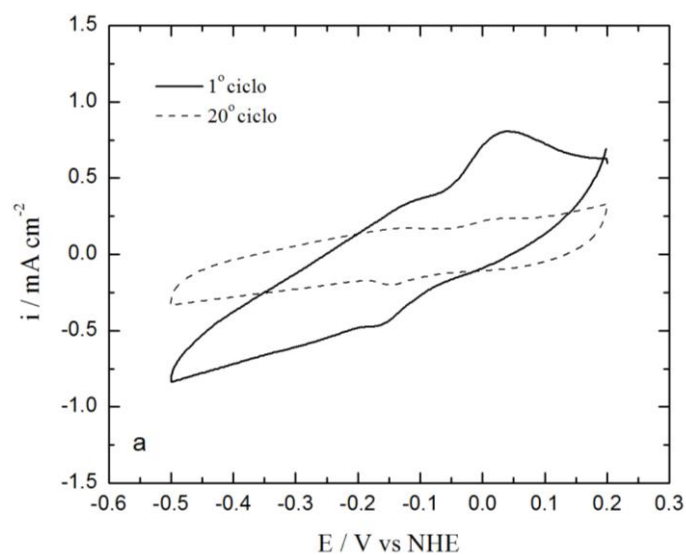


Figura 19: 1^o e 20^o voltamograma cíclico em 1 M NaOH, $\nu = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. (a) $\text{MnO}_x/\text{M1000}$ e (b) $\text{NiMnO}_x/\text{M1000}$ 2,0 g Ni.

3.4 Atividade frente à Reação de Redução de Oxigênio

3.2.2 Efeito das condições de síntese de MnO_x/C

Na Figura 20 são apresentadas as curvas de polarização de estado quase estacionário para a redução de oxigênio nas diferentes estruturas de MnO_x/C ($C =$

Vulcan), obtidos pelos métodos de síntese já citados, a uma velocidade de rotação do eletrodo de 1600 rpm.

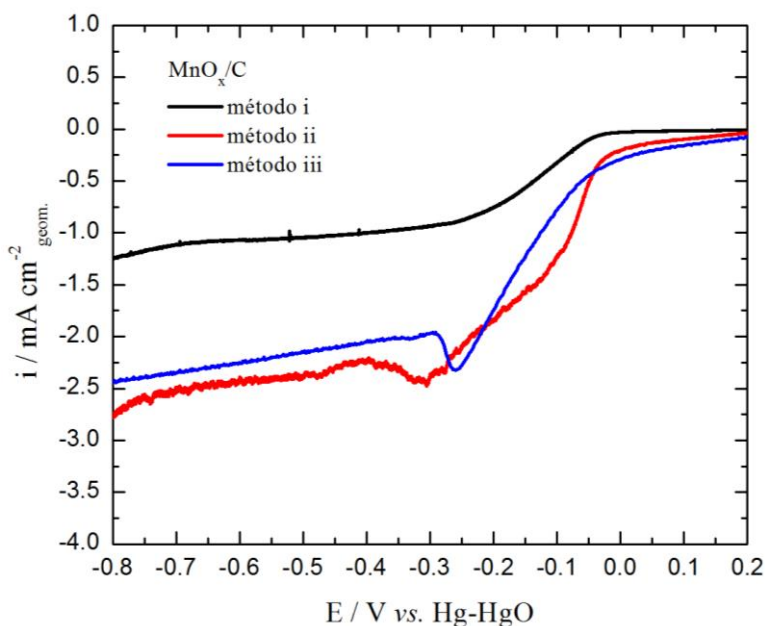


Figura 20: Curvas de polarização para RRO para diferentes estruturas de MnO_x/C . 1 M NaOH, $\omega = 1600$ rpm, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Como pode ser visto, a região cinética não é muito bem definida para todos os electrocatalisadores, contudo em materiais com fases MnOOH , (método ii) e $\alpha\text{-MnO}_2$ método (iii), a RRO inicia-se em potenciais mais positivos que para o electrocatalisador com estrutura α e β - MnO_2 , além do que os valores de densidade de corrente limite também são maiores do que para o material preparado pelo método (i). Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por Cao et al⁴⁶, onde a maior atividade para a RRO foi observada para $\alpha\text{-MnO}_2$. Como dito anteriormente, a atividade electroquímica dos óxidos de manganês, é principalmente devida a fenômenos de inserção/desinserção de prótons, os quais dependem de suas estruturas cristalográficas. A redução do oxigênio depende primeiramente da atividade electroquímica do MnO_2 , uma vez que a redução electroquímica dos óxidos de manganês ocorre em paralelo com a redução do oxigênio.

Óxidos de manganês com maior habilidade de descarga exibem maior atividade catalítica para a redução do oxigênio.

Kosawa et al.⁷⁴, obtiveram curvas de descarga galvanostática, e os resultados mostraram que o potencial decresce de forma contínua entre + 0,34 e – 0,36 V vs. NHE, os pesquisadores atribuíram esta evolução como devida a uma inserção de prótons proveniente da água do eletrólito alcalino, segundo a reação



Segundo os estudos realizados por Cao et al.⁴⁶ as diferenças nas atividades eletroquímicas para os diferentes óxidos de manganês está relacionada à diferenças na concentração de íons Mn^{3+} na superfície do eletrodo, ou seja, a quantidade de espécies Mn^{3+} acessíveis na superfície do eletrodo. Considerando que MnO_2 possui um potencial de circuito aberto mais positivo que o oxigênio em solução alcalina e que o produto da redução, o íon Mn^{3+} , é facilmente oxidado^{75,76}, então a redução do oxigênio parece realmente proceder através da oxidação química destes íons gerados pela descarga do MnO_2 .

Sendo assim, os resultados apresentados na Figura 20 mostram que materiais com estruturas cristalográficas MnOOH e $\alpha\text{-MnO}_2$ apresentam uma maior capacidade de descarga em relação aos materiais com fase $\beta\text{-MnO}_2$.

3.2.2 Efeito do substrato de carbono e da presença de Ni (II) nos óxidos de manganês

As curvas de polarização em estado estacionário para a reação de redução de oxigênio para eletrocatalisadores $\text{MnO}_x/\text{M1000}$ em várias velocidades de rotação estão

apresentadas na Figura 21a, a qual ilustra o típico aumento no valor da densidade de corrente limite com o aumento da velocidade de rotação, em concordância com a teoria de Levich⁵⁶. Curvas de polarização similares para materiais dispersos sobre carbono M1000, porém contendo diferentes quantidades de Ni, são mostradas na Fig. 21 b. A comparação dos voltamogramas para RRO em 1600 rpm para eletrocatalisadores NiMnO_x dispersos sobre os diferentes substratos é feita na Figura 22, enquanto a Tabela 4 apresenta os valores de potencial de início da RRO e o potencial de inserção do próton H⁺ (pico C1 na Fig. 18) nos vários eletrocatalisadores. Para conduzir a uma comparação mais específica da atividade catalítica, os valores de MA e SA para a RRO em 0,0 V *vs.* NHE foram calculados (ver seção experimental) considerando a quantidade de MnO₂ (Tabela 3) para todos os catalisadores. Tais resultados são apresentados na Tabela 4.

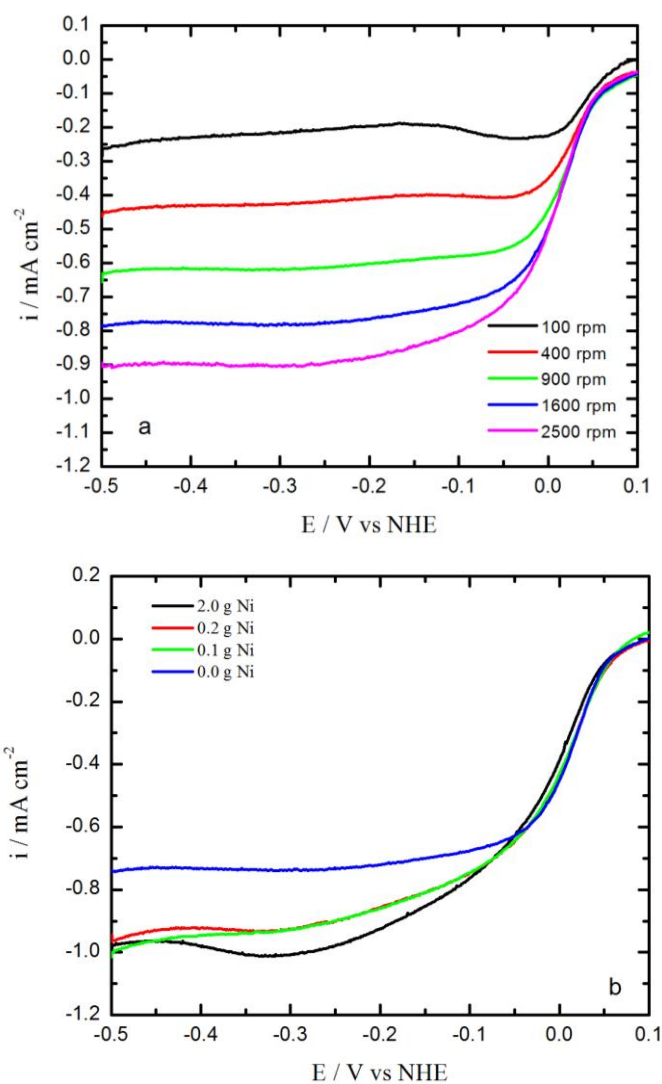


Figura 21: (a) curvas de polarização para RRO em $\text{MnO}_x/\text{M1000}$ em diferentes velocidades de rotação e (b) curvas de polarização para RRO em $\text{NiMnO}_x/\text{M1000}$, $\omega = 1600 \text{ rpm}$. Todos os resultados foram obtidos em solução 1 M NaOH a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

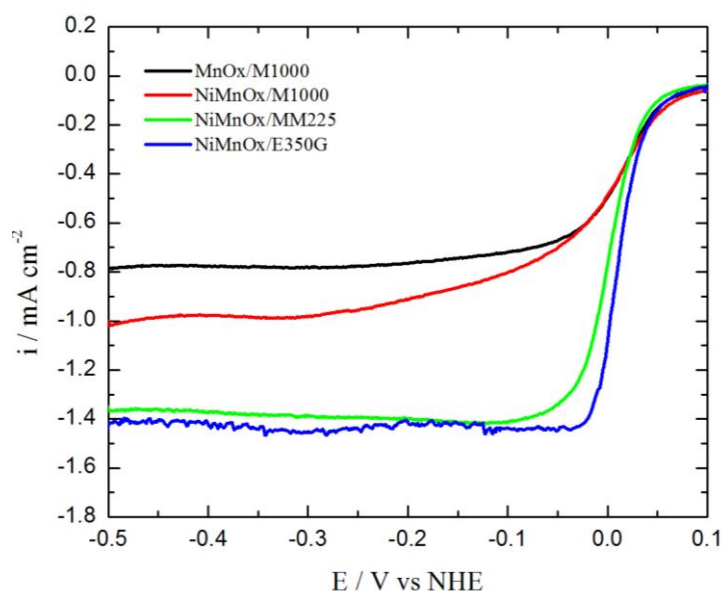


Figura 22: Curvas de polarização para RRO em diferentes NiMnO_x 0,2 g Ni. 1 M NaOH, $\omega = 1600$ rpm, $\nu = 5$ mV s⁻¹ e T = 25 °C.

Os resultados da Figura 21b mostram que o aumento da quantidade de Ni nos eletrocatalisadores a base de $\text{MnO}_x/\text{M1000}$ causa um efeito pouco significativo no potencial de início da RRO. Os valores na Tabela 4 apontam para um pequeno, mas não insignificante efeito da presença de 0,1 g Ni na atividade eletrocatalítica (MA e SA) dos materiais $\text{NiMnO}_x/\text{M1000}$, porém quando a quantidade de níquel varia de 0,2 a 2,0 g, os valores de MA e SA não diferem muito daquele encontrado para amostra pura de MnO_x/C . Por outro lado, um nítido aumento nos valores de densidade de corrente limite foi observado quando se aumenta a quantidade de Ni(II) na amostra (Fig. 21b), colocando em evidência o efeito favorável da presença de níquel em relação ao número de elétrons envolvidos na RRO, fato este confirmado pelas análises de Koutecky-Levich cujos resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 4. Atividade Mássica (MA) e Atividade Específica (SA) calculadas a 0,0 V *vs.* NHE para os materiais a base de MnO_x/C. Os valores de onset da RRO e o potencial de inserção do próton H⁺ são também apresentados.

Catalisador	MA (mA g ⁻¹)		SA (mA cm ⁻²)	potencial inicial da ORR (V <i>vs.</i> NHE)	potencial de inserção de H (V <i>vs.</i> NHE)
	MnO ₂	MnO ₂ + Ni			
MnO _x /M1000					
2.0 g Ni	8.42	7.22	0.004	0.075	0.05
1.0 g Ni	10.6	9.86	0.005	0.078	0.06
0.5 g Ni	14.1	13.3	0.007	0.080	0.05
0.3 g Ni	19.4	18.7	0.009	0.082	0.05
0.2 g Ni	16.1	15.7	0.008	0.082	0.05
0.1 g Ni	24.8	24.5	0.010	0.103	0.05
0.0 g Ni	10.8	-	0.003	0.098	0.01
MM225 - 0.2 g Ni	13.6	13.4	0.006	0.073	0.02
MM225 - 0.1 g Ni	65.5	64.9	0.030	0.076	0.02
E350G - 0.2 g Ni	80.0	79.3	0.040	0.074	0.05
E350G - 0.1 g Ni	58.1	57.5	0.030	0.076	0.05
MnO _x /Chezacarb ^a	11.3	-	0.004	-	-
NiMnO _x /Chezacarb ^b	39.6	-	0.020	-	-
MnO ₂ /Vulcan XC72 ^b	0.37	-	-	-	-
Mn ₂ O ₃ /Vulcan XC72 ^b	0.03	-	-	-	-
Mn ₃ O ₄ /Vulcan XC72 ^b	0.12	-	-	-	-
10wt% Pt/Vulcan XC72 ^{a,c}	40.1	-	-	-	-

^a medido em 1 M NaOH a 25 °C da Ref.⁴⁵

^b recalculado da Ref.⁵⁷

^c MA expressa por grama de Pt

Tabela 5. Valores de inclinação de Tafel para a RRO na região de baixo sobrepotencial e número de elétrons trocados por espécies de O₂ a - 0,4 V *vs.* NHE para os vários electrocatalisadores de NiMnO_x/C em 1,0 M NaOH

Catalisador	<i>b</i> / V dec ⁻¹	<i>n</i> (- 0.4 V)
MnO _x /M1000	0.069	2.0
2.0 g Ni	0.093	3.1
1.0 g Ni	0.119	2.9
0.5 g Ni	0.115	2.7
0.3 g Ni	0.110	2.4
0.2 g Ni	0.092	2.5
0.1 g Ni	0.102	2.5
MM 225 - 0.2 g Ni	0.051	3.7
MM 225 - 0.1 g Ni	0.036	3.2
E350G - 0.2 g Ni	0.054	3.9
E350G - 0.1 g Ni	0.053	3.8

É importante apontar aqui que um grande cuidado foi tomado na preparação da camada ativa, para que todas as camadas exibissem espessura e extensão lateral similares. Sendo assim, o aumento nos valores de densidade de corrente limite pode inequivocamente ser atribuído a uma mudança no mecanismo da RRO, não sendo, portanto resultante de efeitos de transferência de massa/tempo de residência na camada fina porosa.

A Figura 22 e os dados apresentados na Tabela 4 confirmam que nas condições experimentais empregadas, o potencial de início da reação de redução de oxigênio é similar tanto para os óxidos de manganês dopados com níquel quanto para o material puro, qualquer que seja a natureza do substrato utilizado. Entretanto, é notado pela Figura 22 que quando carbonos MM225 e E350G são usados, os valores de densidade de corrente limite são maiores quando comparados com aqueles obtidos para carbono M1000. Os valores de MA e SA apresentados na Tabela 4 confirmam que a atividade mássica e específica dos óxidos de manganês diminuem com o aumento da quantidade de níquel, para todos os substratos. Entretanto, observa-se que eletrocatalisadores NiMnOx/MM225 e NiMnOx/E350G apresentam maiores valores de MA e SA comparados ao do substrato M1000, sendo isto devido, provavelmente, a seus maiores valores de superfície específica em relação ao carbono M1000 (Tabela 2). A presença de diferentes fases dos óxidos de Mn nos materiais NiMnOx/MM225 e NiMnOx/E350G quando comparado a NiMnOx/M1000 também pode explicar tal melhora na atividade frente a RRO.

A análise do mecanismo da RRO nos diferentes catalisadores foi feita em termos de gráficos de Tafel, construídos com correntes corrigidas por transporte de massa⁷⁷ (E vs. $\log [i_k = (i \times i_d) / (i_d - i)]$, onde i_d é a corrente limite difusional). As curvas de Tafel (Figura

23) foram obtidas para determinar os coeficientes de Tafel para a RRO enquanto as curvas de Levich (Figura 24) fornecem o número de elétrons envolvidos na reação⁷⁸, sendo estes resultados apresentados na Tabela 5.

Os resultados da Figura 23 confirmam a cinética praticamente idêntica da RRO nos diferentes materiais à base de óxidos de manganês. Entretanto, há uma importante diferença nos valores da inclinação de Tafel, as quais variam entre 90 – 110 mV dec⁻¹ para os materiais dispersos sobre carbono M1000 e entre 40 – 55 mV dec⁻¹ para os materiais dispersos sobre carbonos MM225 e E350G, independentemente da quantidade de níquel presente na amostra. Estes resultados evidenciam a pequena participação das partículas de carbono na eletrocatalise da redução do oxigênio para carbono M1000, enquanto nos outros dois casos a participação parece ser mais significativa, pois os valores dos coeficientes de Tafel são próximos ao do carbono puro (30 mV dec⁻¹)⁷⁵. Esta observação é consistente com a maior área superficial destes materiais (Tabela 2). A presença de diferentes fases dos óxidos de Mn nos materiais NiMnOx/MM225 e NiMnOx/E350G comparado a M1000 pode também contribuir para o aparecimento de diferentes valores de coeficientes de Tafel.

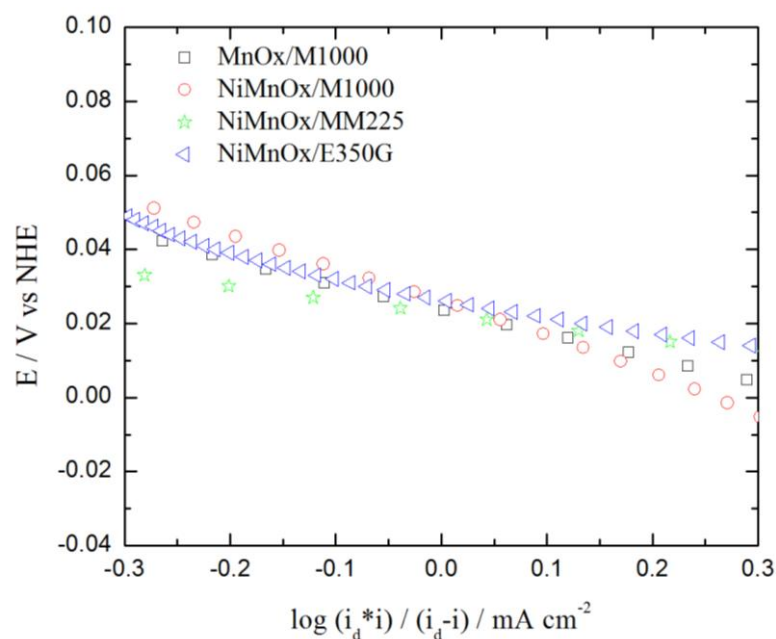


Figura 23: Curvas de Tafel corrigidas por transporte de massa para a RRO em electrocatalisadores MnO_x/C e NiMnO_x/C (0,2 g Ni). 1 M NaOH a 25 °C, $\omega = 1600$ rpm e $\nu = 5,0$ mV s^{-1} .

A Tabela 5 mostra que para materiais dispersos sobre carbono M1000 e nos potenciais correspondentes à corrente limite, há um claro efeito da quantidade de níquel em relação ao número de elétrons envolvidos na RRO, o qual aumenta de 2 para o material puro (ausência de Ni) para próximo de 3 elétrons para 2,0 wt % de Ni. Nos casos de catalisadores dispersos sobre carbono MM225 e E350G, o número de elétrons é próximo de 4, independente da quantidade de níquel presente.

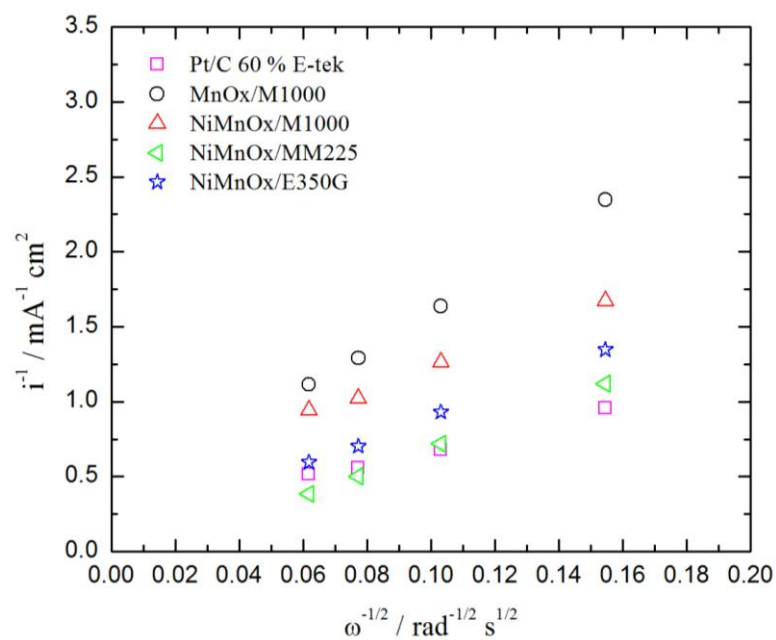
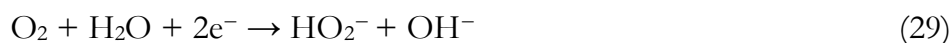


Figura 24: Curvas de Levich para electrocatalisadores NiMnO_x/C 0,2 g Ni obtidos a – 0,4 V *vs.* NHE.

Como já proposto para MnO_x**Erro! Indicador não definido.**, neste trabalho pode-se considerar que em altos potenciais (baixos sobrepotenciais) todos os materiais NiMnO_x/C reduzem o oxigênio com formação de peróxido:



sendo que isto é seguido pela reação química de desproporção heterogênea do íon HO₂⁻



A extensão com que a reação de desproporção química se verifica depende do catalisador utilizado, verificando-se que este mecanismo pode resultar em um processo total de 4 elétrons por molécula de O₂ se o íon HO₂⁻ for completamente desproporcionado (reação 30) e o O₂ formado retornar à superfície do eletrodo, onde irá

novamente se reduzir (reação 29) e assim sucessivamente (este efeito é conhecido como efeito *trapping*).

Os resultados da Tabela 5 para materiais dispersos sobre carbono M1000 mostram que, na ausência de Ni, somente ocorre o passo de formação de peróxido, com a reação de desproporcionamento aumentando em função da quantidade de Ni presente na amostra. Entretanto, esta reação nunca chega a ocorrer de forma completa. Já nos casos dos materiais dispersos sobre os carbonos MM225 e E350G, a reação de desproporcionamento parece ocorrer em larga escala, assim gerando a completa redução de O_2 , levando a reação de redução de oxigênio a envolver um total de 4 elétrons por molécula de O_2 .

É provável que a maior área específica destes carbonos em relação ao carbono M1000, permita que o *trapping* do peróxido de hidrogênio ocorra mais facilmente dentro da estrutura da camada ativa, aumentando a probabilidade de ocorrer decomposição catalítica sobre as nanopartículas de $NiMnO_x/C$. Em adição, uma importante observação a ser feita é que, em concordância com os resultados apresentados na Figura 16, a ocorrência da reação de desproporcionamento parece ser mais favorável quando as nanopartículas de $NiMnO_x/C$ apresentam-se na forma de estruturas aglomeradas.

3.4.3 Atividade frente à Reação de Redução de Oxigênio na presença de $NaBH_4$

As curvas de polarização frente à RRO para eletrocatalisadores à base de MnO_x/C na presença de borohidreto de sódio são mostradas na Figura 25. Para todos os materiais são comparados os resultados na ausência e na presença do íon BH_4^- . As curvas da Figura 25 mostram que todos os materiais estão sujeitos a ruído durante a RRO na presença de BH_4^- , sendo que tal efeito se deve possivelmente ao processo de hidrólise e/ou decomposição do íon BH_4^- , liberando bolhas de H_2 . Por esta razão, o potencial onde se

inicia a RRO e a região cinética nos voltamogramas não são fáceis de serem identificados quando este íon está presente na solução. Os resultados também apontam uma grande influência do teor de Ni e do tipo de carbono nos catalisadores de NiMnO_x/C no seu comportamento para a RRO na presença de BH₄⁻. Estas diferenças são dadas em termos de: (i) densidade de corrente limite (definição e valor de corrente limite) e (ii) início da RRO (Tabela 6).

- (i) Densidade de corrente limite: na presença de BH₄⁻ a região de corrente limite não é muito bem definida para MnO_x/M1000 (Figura 25a) e NiMnO_x/M1000 com 2,0 e 0,2 g Ni (Figuras 25b, c, respectivamente), enquanto que, para materiais dispersos sobre os carbonos MM225 e E350 com 0,2 g Ni (Figuras 25 d, e, respectivamente), a região de corrente limite é bem definida. Nota-se que para o material NiMnO_x/M1000 2,0 g Ni a adição de BH₄⁻ leva a um aumento considerável no valor da corrente limite fato que não ocorre com o material NiMnO_x/M1000 0,2 g Ni. Este efeito provavelmente está relacionado com a composição/morfologia das partículas, uma vez que para o material com 2,0 g Ni, além da fase MnOOH (preponderante nos materiais dispersos sobre carbono M1000) estão também presentes quantidades de NiMn_xO_y, conforme indicado pelos espectros de DRX (Figura 17). Por outro lado, para o material com 0,2 g Ni os difratogramas indicaram que o Ni foi completamente inserido na estrutura cristalina dos MnO_x, como já comentado nas análises dos resultados de DRX.

Para catalisador disperso sobre carbono MM225 o valor de corrente limite, quando o íon BH₄⁻ está presente na solução, permaneceu praticamente inalterado em relação à ausência do íon tetraidroborato. Já para o eletrocatalisador de NiMnO_x/E350, os resultados mostraram uma pequena diminuição nos valores de

densidade de corrente limite na presença de borohidreto de sódio na solução eletrolítica. No caso dos materiais dispersos sobre os carbonos MM225 e E350G, a presença de fases NiO₂ e NiC é evidenciada pelos DRX, como indicam os picos em 38, 40, 52, 55 e 62 °, estando esta fase em maior quantidade nos materiais dispersos sobre carbono MM225, assim indicando mais uma vez que a composição e a morfologia das partículas parecem influenciar fortemente nos resultados.

- (ii) Potencial de início da RRO: A Figura 25b mostra as curvas de polarização para a RRO para NiMnO_x/M1000 2,0 g Ni, notando-se que o potencial de início da RRO é bem definido e permanece praticamente inalterado com ou sem ânion tetrahydroborato na solução, porém, quando a quantidade de níquel diminui (0,2 g – Figura 25c), o potencial de início da reação se desloca para valores mais negativos. Finalmente, para os materiais dispersos sobre carbonos MM225 e E350 (Figuras 25d, e, respectivamente) a presença do íon BH₄⁻ não afeta o potencial de início da reação de redução de oxigênio. Uma análise destes resultados com os resultados de DRX (Figura 17) permite propor que a presença de fases segregadas de Ni tem pequena influência na tolerância destes materiais ao íon BH₄⁻ na solução. Porém deve ser mencionado que ainda não está claro de que forma o Ni atua no mecanismo da reação de redução de oxigênio na presença de BH₄⁻.

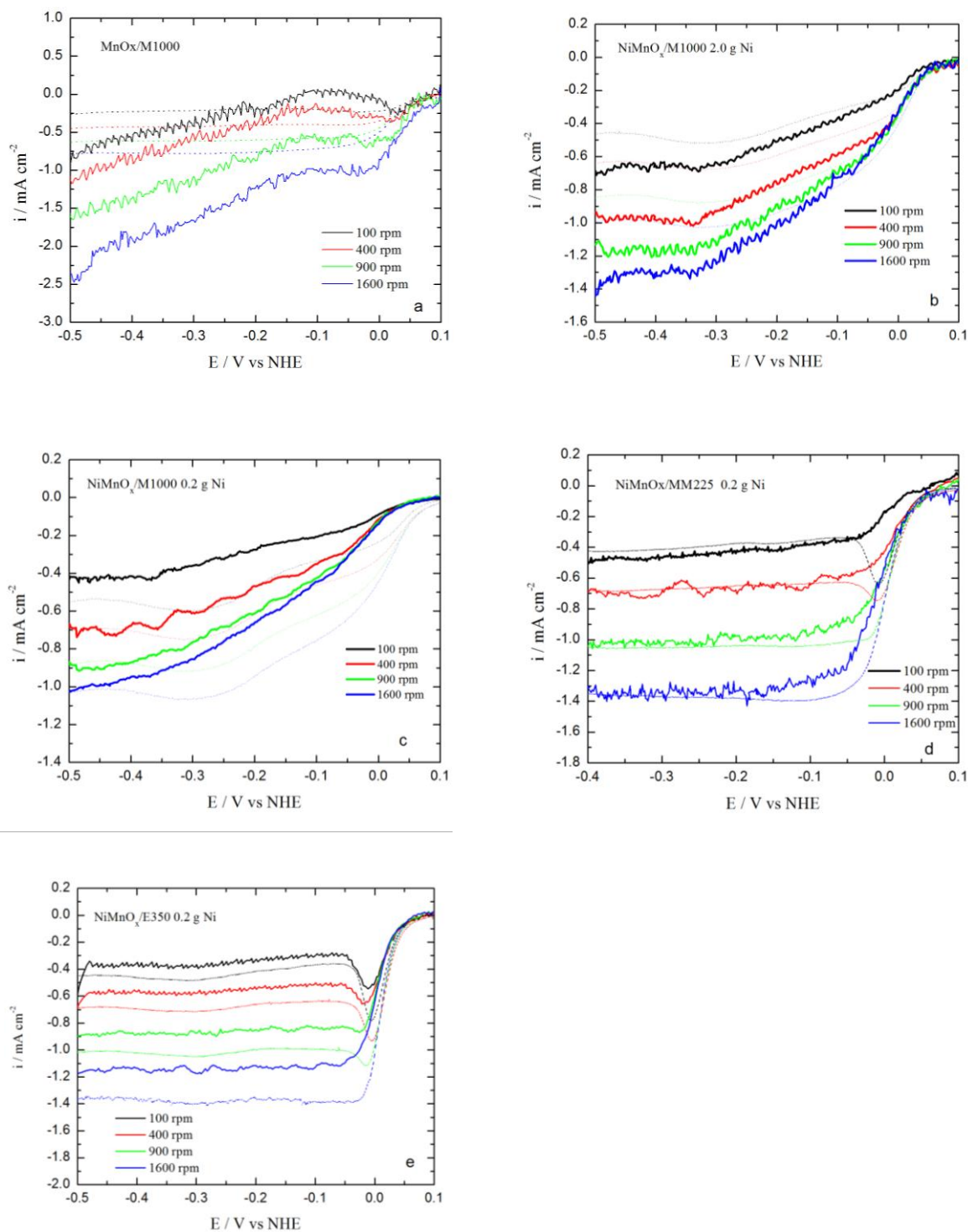


Figura 25: Curvas de polarização de estado quase estacionário para a RRO para os diferentes eletrocatalisadores em diferentes velocidades de rotação. Linhas tracejadas: ausência de NaBH_4 , Linhas cheias: presença de NaBH_4 .

A Tabela 6 compara os parâmetros cinéticos obtidos para eletrocatalisadores à base de MnO_x na ausência e na presença de NaBH_4 . A equação de Koutecky-Levich

(Equação 25) foi usada para estimar o número aparente de elétrons por oxigênio molecular envolvidos na reação de redução de oxigênio na ausência e na presença de borohidreto de sódio.

Tabela 6: Comparação dos parâmetros cinéticos obtidos para eletrocatalisadores de NiMnO_x/C em 1,0 M NaOH e na presença de 10⁻² M NaBH₄

Catalisador	NaOH 1.0 M		NaBH ₄ 10 ⁻² M		Δ_{onset} (mV)
	b / V dec ⁻¹	n (-0.4 V)	b / V dec ⁻¹	n (-0.4 V)	
MnO _x /M1000	0.069	2.0	0.077	1.0	-
NiMnO _x /M1000 (2.0 g Ni)	0.093	3.1	0.079	4.0	~ 0.0
NiMnO _x /M1000 (0.2 g Ni)	0.092	2.5	0.086	2.3	~ 30.0
NiMnO _x /MM225(0.2 g Ni)	0.051	3.7	0.040	3.6	~ 0.0
NiMnO _x /E350G (0.2 g Ni)	0.054	3.9	0.092	3.1	~ 0.0

De acordo com os resultados apresentados na Figura 25e com os valores da Tabela 6, nota-se que o número aparente de elétrons diminui em todos os casos quando o íon tetrahydroborato está presente na solução, exceto para o eletrocatalisador de NiMnO_x/M1000 2,0 g Ni (Figura 25 b). Isto significa que a presença do íon BH₄⁻ na solução modifica a corrente total produzida pela RRO para todos os eletrocatalisadores e este efeito é mais pronunciado sobre o eletrocatalisador MnO_x/M1000, onde o número aparente de elétrons muda de 2 para 1 elétron por oxigênio molecular. Este efeito deve resultar em grande extensão da existência de superposição das correntes de redução de oxigênio com aquelas relativas à oxidação de borohidreto que apresentam sinais contrários. Por outro lado, o aumento no número de elétrons envolvidos na reação de redução de oxigênio molecular para o eletrocatalisador NiMnO_x/M1000 2,0 g Ni, provavelmente se deve ao fato de que quando na presença de fases isoladas de Ni sobre aglomerados nanocristalinos (Figuras 16 e 17), o processo de redução de oxigênio, que é seguido da reação de desproporcionamento heterogênea do íon HO₂⁻ (Equações 29 e 30),

deve ocorrer de forma mais rápida na presença de NaBH_4 , do que na ausência do mesmo. Como já discutido na seção anterior, o O_2 formado na reação de desproporcionamento heterogênea retorna na superfície do eletrodo onde novamente será reduzido e este mecanismo pode resultar em um processo total de 4 elétrons por molécula de O_2 . Para os materiais dispersos nos diferentes tipos de carbono, porém contendo 0,2 g Ni, foi possível observar uma diminuição pequena no número aparente de elétrons envolvidos na reação, o que significa dizer que a presença do íon BH_4^- não afeta de forma drástica a extensão com a qual a reação de redução se processa, evidenciando baixa cinética para a reação de oxidação do íon BH_4^- . Este comportamento provavelmente se deve à presença de Ni nos eletrocatalisadores, quando comparados com o eletrocatalisador à base de MnO_x puro, para os quais há uma drástica diminuição no número aparente de elétrons envolvidos na RRO.

3.3 Atividade frente a Reação de Oxidação de Borohidreto

3.3.1 Estudos por Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial *on line* (DEMS)

Para a investigação do mecanismo e da cinética da reação de oxidação do íon BH_4^- inicialmente foram feitas análises qualitativas por espectrometria de massas eletroquímica diferencial *on line* para monitorar o hidrogênio gerado por hidrólise nos materiais dispersos sobre os diferentes tipos de carbono dopados e não dopados com Ni (II). Estes resultados são aqui comparados com aqueles obtidos para um eletrocatalisador de Au/C, tomado como material padrão para esta reação **Erro! Indicador não definido..**

As correntes faradaicas obtidas para cada eletrocatalisador na presença do íon BH_4^- , em solução eletrolítica desaerada com gás argônio são apresentadas na Figura 26. Em

todos os casos são incluídas as correntes obtidas para os eletrocatalisadores na ausência do íon BH_4^- . Os resultados mostram que a oxidação do BH_4^- (equação 3) parece ser mais ativa apenas para os eletrocatalisadores de Au/C, $\text{NiMnO}_x/\text{M1000}$ 2,0 g Ni e $\text{NiMnO}_x/\text{MM225}$ 0,2 g Ni (Figuras 26a, b, d, respectivamente). Nenhuma mudança significativa no perfil dos voltamogramas foi observada para eletrocatalisadores de $\text{MnO}_x/\text{M1000}$ e NiMnO_x/C (C = M1000 e E350) 0,2 g Ni (Figuras 25 e, c,f, respectivamente) causada pela presença de BH_4^- . Pequenas alterações nas correntes faradaicas para estes materiais provavelmente são consequência da variação do fluxo do eletrólito durante as medidas eletroquímicas.

Os resultados mostraram que para o eletrocatalisador com Au/C o íon BH_4^- começa a ser oxidado próximo de $-0,7$ V *vs.* Hg-HgO (Figura 26a), enquanto que para os eletrocatalisadores de $\text{NiMnO}_x/\text{M1000}$ 2,0 g Ni e $\text{NiMnO}_x/\text{MM225}$ 0,2 g Ni (Figuras 26b, d, respectivamente) a oxidação do íon BH_4^- começa em potenciais menos negativos, próximo de $-0,4$ V. Estes resultados evidenciam que a etapa eletroquímica ocorre paralela à etapa química de hidrólise heterogênea, como mostram os sinais de corrente iônica obtidas através do espectrômetro de massa relativos à massa 2 do hidrogênio ($m/z = 2$) para os diferentes eletrocatalisadores em função do potencial do eletrodo. É possível notar que eletrocatalisadores de $\text{NiMnO}_x/\text{M1000}$ 2,0 g Ni Figura 26b e $\text{NiMnO}_x/\text{MM225}$ 0,2 g Ni Figura 26d exibem sinal de corrente iônica referente à formação de hidrogênio molecular próximo de zero para baixo potencial, porém para potenciais próximos de $-0,4$ V *vs.* Hg-HgO há um aumento considerável no sinal da corrente iônica, que apresenta um máximo em $-0,1$ V, depois diminuindo e voltando a apresentar outro máximo próximo de $0,2$ V. O resultado obtido para eletrocatalisador de Au/C é similar, porém o aumento no sinal da corrente referente à massa 2 do hidrogênio molecular ($m/z = 2$) é próximo de

– 0,7 V *vs.* Hg-HgO. Ao contrário, para eletrocatalisadores $\text{MnO}_x/\text{M1000}$ e NiMnO_x/C (C = M1000 e E350) 0,2 g Ni, nenhuma mudança no sinal da linha de base foi observada do início ao fim da variação do potencial aplicado.

Sendo assim, é possível afirmar que eletrocatalisadores $\text{NiMnO}_x/\text{M1000}$ 2,0 g Ni e $\text{NiMnO}_x/\text{MM225}$ 0,2 g Ni apresentam alguma atividade à reação de oxidação do borohidreto (Equação 3) que aparentemente é acompanhada pela reação de hidrólise do íon BH_4^- (Equação 4). Nota-se também que os eletrocatalisadores $\text{MnO}_x/\text{M1000}$ e NiMnO_x/C (C = M1000 e E350) 0,2 g Ni, parecem não ser ativos para oxidação ou também para a reação de hidrólise do íon BH_4^- . No geral, estes resultados demonstram a grande influência da composição e morfologia dos materiais à base de NiMnO_x sobre o mecanismo e cinética não só da RRO mas também da ROB. De fato, os resultados indicam que a presença de fases segregadas de Ni (Figura 17) são importantes para definir as propriedades catalíticas dos materiais frente a ROB.

As correntes faradaicas obtidas para os diferentes eletrocatalisadores, referentes à varredura catódica, quando a solução foi saturada com oxigênio molecular na presença do íon BH_4^- , são apresentadas na Figura 27. Os sinais de corrente iônica referentes à massa 2 do hidrogênio molecular ($m/z = 2$) para os mesmos sistemas são apresentados na Figura 28. Na Figura 27 nota-se que os maiores valores de corrente limite são atribuídos aos eletrocatalisadores dispersos sobre carbonos MM225 e E350, resultados que estão de acordo com aqueles já apresentados para RRO, onde notou-se que os maiores valores de corrente limite estão relacionados aos catalisadores dispersos sobre os carbonos com maior valor de superfície específica (Tabela 2).

Como pode ser visto na Figura 28 o eletrocatalisador de Au/C apresenta sinal de corrente iônica referente à massa do hidrogênio molecular em 0,5 V *vs.* Hg-HgO,

apresentando um platô entre 0,5 até cerca de 0,0 V. No intervalo entre 0,0 V até - 0,6 V a corrente iônica torna-se zero, porém em - 0,6 V há um novo aumento no sinal. Para o eletrocatalisador de NiMnO_x/M1000 2,0 g Ni, notou-se um pequeno sinal referente à massa do H₂ entre 0,5 - 0,4 V *vs.* Hg-HgO que volta a aumentar em - 0,2 V, apresentando um máximo em - 0,4 V. No caso do eletrocatalisador NiMnO_x/MM225 0,2 g Ni, houve um aumento no sinal da corrente iônica próximo de 0,2 V, o qual se manteve até -0,5 V *vs.* Hg-HgO.

Durante a varredura anódica, o eletrocatalisador NiMnO_x/E350 0,2 g Ni não apresentou sinais de oxidação e nem hidrólise do íon BH₄⁻, como pode ser visto pela Figura 25 e, porém, durante a reação de redução de oxigênio notou-se um pequeno aumento no sinal da corrente iônica referente à massa do H₂ próximo de 0,5 V *vs.* Hg-HgO, apresentando um máximo em 0,4 V. Tal resultado indica a não homogeneidade deste material. Para eletrocatalisadores de MnO_x/M1000 e NiMnO_x/M1000 0,2 g Ni nenhum sinal de corrente referente a massa 2 do hidrogênio molecular foi observado.

Os resultados da Figura 28 indicam que em eletrocatalisadores de Au/C, NiMnO_x/M1000 2,0 g Ni e NiMnO_x/C (C = MM225 e E350) 0,2 g Ni, a reação de redução do oxigênio ocorre em paralelo com a reação de oxidação e /ou hidrólise do borohidreto de sódio, conforme evidenciado pelo sinal de H₂ observado por DEMS on-line.

Uma análise mais detalhada do mecanismo da ROB será apresentado mais adiante após a apresentação dos resultados de FTIR.

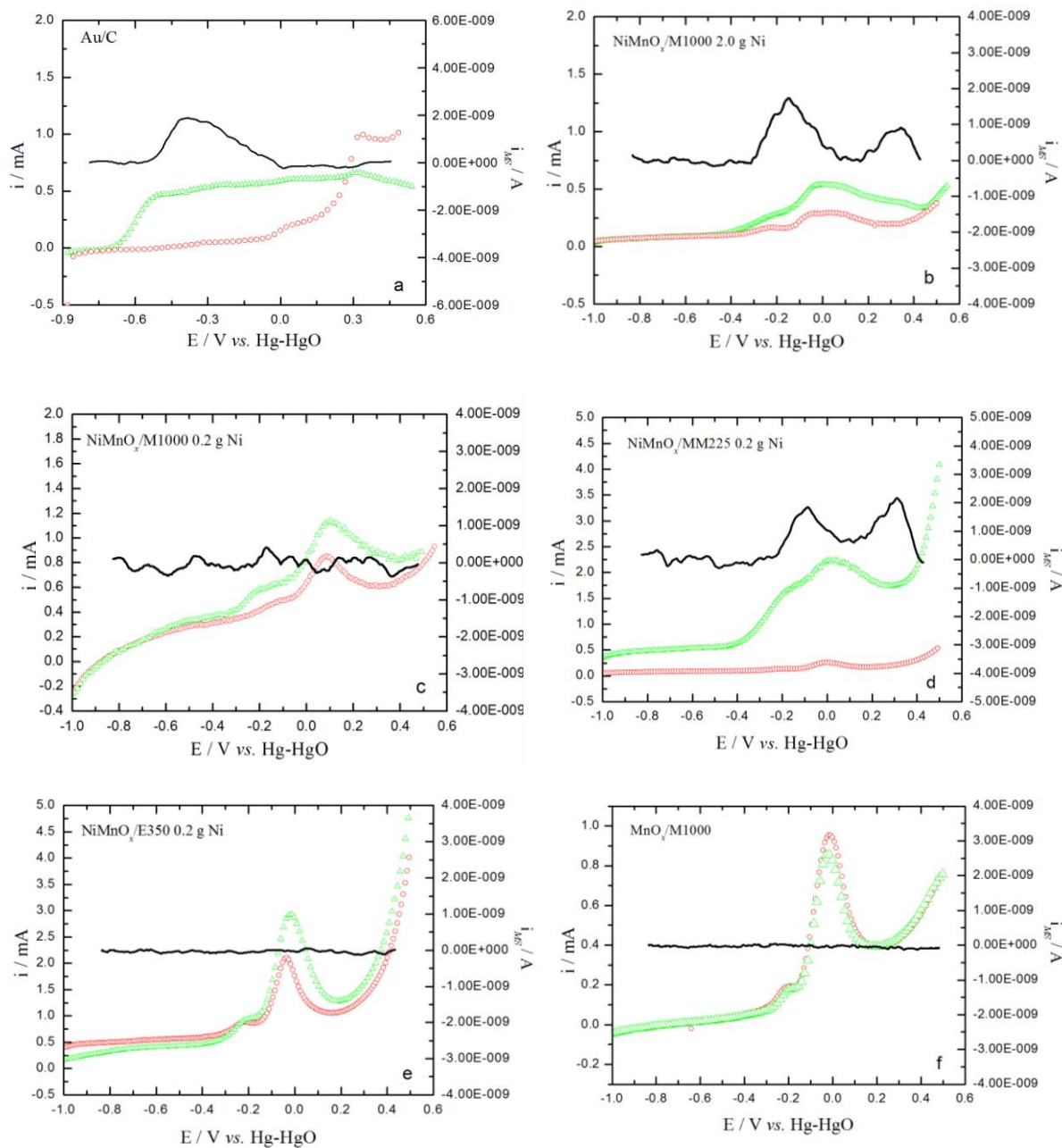


Figura 26: Corrente faradaica (símbolo) e corrente iônica referente à massa 2 do hidrogênio molecular ($m/z = 2$) (linha). (o) corrente faradaica em 10^{-3} M NaBH₄ e (Δ) corrente faradaica em 1,0 M NaOH. $T = 25$ °C e $v = 10$ mV s⁻¹, solução desaezada com Ar.

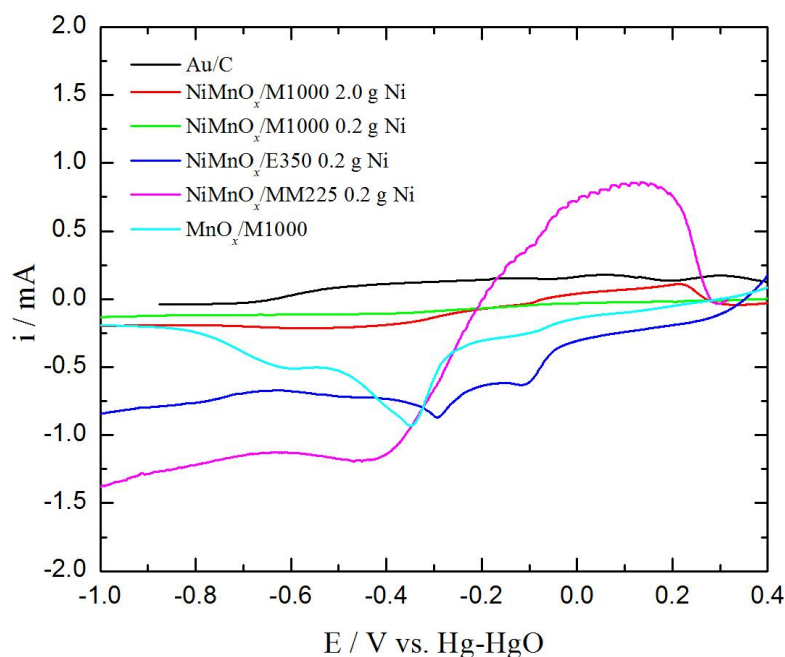


Figura 27: Varredura catódica para os diferentes electrocatalisadores, obtidas utilizando célula de fluxo. NaOH 1,0 M + NaBH₄ 1,0 mM, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\phi = 15 \mu\text{L s}^{-1}$.

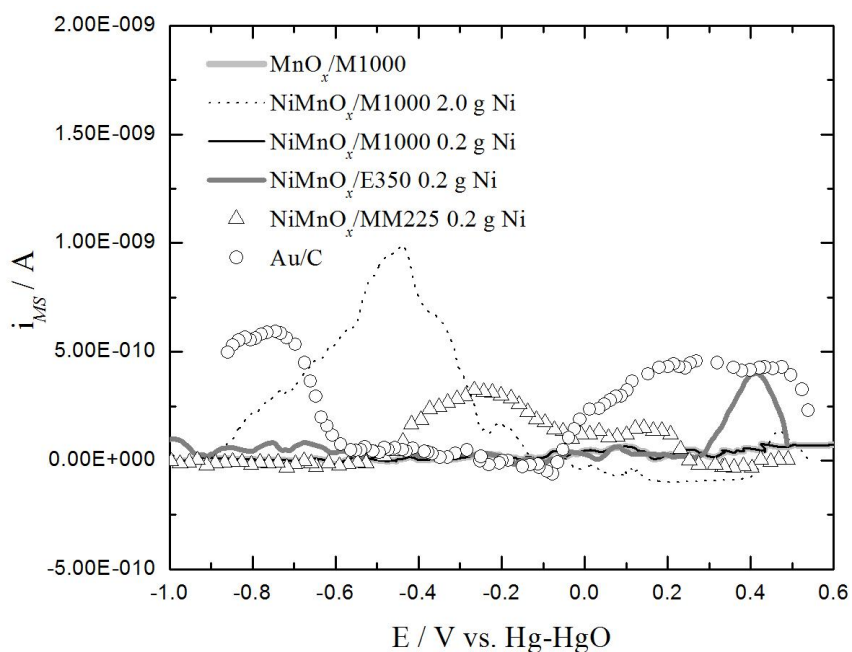


Figure 28: Sinal de corrente iônica obtido por espectroscopia eletroquímica de massa on-line referente à massa 2 do hidrogênio molecular ($i_{MS} m/z = 2$), em solução saturada com O₂, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.3.2 Estudos por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) *in situ*.

A técnica de FTIR *in situ* foi utilizada para auxiliar na compreensão do mecanismo da reação de oxidação do borohidreto quando catalisada por óxidos de manganês dopados com Ni. Estes resultados são apresentados na Figura 29. Os espectros da Figura 29 mostram que para todos os eletrocatalisadores há uma banda bastante intensa em 3300 cm^{-1} referente ao consumo de água provavelmente devido à reação de hidrólise que ocorre em paralelo com a reação de oxidação do borohidreto. Em 1652 cm^{-1} há também outra banda referente ao consumo de água.

As Figuras 28a e 28b apresentam os espectros para eletrocatalisador NiMnO_x/M1000 2,0 g Ni, em dois intervalos de número de ondas em diferentes potenciais. Nota-se que para este eletrocatalisador a banda referente ao consumo de água começa a aparecer próximo de - 0,4 V *vs.* Hg-HgO. A banda em 2268 cm^{-1} , a qual aumenta a intensidade a partir de - 0,4 V, refere-se ao consumo e difusão do ânion BH₄⁻ na solução. A banda em 1180 cm^{-1} é freqüentemente descrita como sendo de deformação assimétrica da ligação B-H do grupo BH₃^{79,80,81,82,83}, o aparecimento pouco intenso desta banda (em 0,4 V) demonstra que a espécie BH₃, que é um dos intermediários da oxidação do íon BH₄⁻, está associada com o OH⁻, formando a espécie BH₃OH⁻, porém este intermediário começa a aparecer somente em altos valores de potenciais. As duas últimas bandas (1325 e 1425 cm^{-1}) aparecem em potencial próximo de 0,4 – 0,5 V. Estas bandas são atribuídas à vibração de estiramento da ligação B-O da molécula de BO₂ (simetria linear) e estiramento assimétrico da ligação B-O da molécula B-O-B, respectivamente^{84,85}.

Para o eletrocatalisador NiMnO_x/M1000 0,2 g Ni (Figura 29 c) as mesmas análises podem ser feitas. Note-se que para este eletrocatalisador, a intensidade da banda de água

(3300 cm^{-1}) é significativamente menor quando comparada com o material contendo 2,0 g Ni, indicando que para este eletrocatalisador uma quantidade menor de água está sendo consumida em relação ao eletrocatalisador com 2,0 g de Ni. Em $-0,4 \text{ V vs. Hg-HgO}$ a banda em 2268 cm^{-1} referente ao consumo e difusão do íon BH_4^- começa a se formar e a partir de 0,4 V as bandas em 1425, 1325 e 1180 cm^{-1} , referentes à vibração de estiramento assimétrico da ligação B-O da molécula B-O-B, vibração de estiramento da ligação B-O da molécula de BO_2 (simetria linear) e deformação assimétrica da ligação B-H do grupo BH_3 , respectivamente, são mais intensas e definidas. Resultados similares foram encontrados para os eletrocatalisadores NiMnO_x dispersos sobre carbonos MM225 e E350 (Figuras 28d e e, respectivamente), ambos contendo 0,2 g Ni, porém a banda em 3300 cm^{-1} referente ao consumo de água apresenta uma maior intensidade para o eletrocatalisador disperso sobre carbono MM225 quando comparada aos eletrocatalisadores dispersos sobre carbonos M1000 e E350 com mesma quantidade de níquel (0,2 g wt %). Já as bandas em 1425, 1325 e 1180 cm^{-1} (descritas anteriormente) são menos definidas para materiais dispersos sobre carbonos MM225 e E350.

É importante ressaltar que a mudança na linha de base observada para os espectros de FTIR *in situ*, para todos os materiais, a qual é mais acentuada a partir de $-0,4 \text{ V vs. Hg-HgO}$, se deve provavelmente à formação de bolhas de hidrogênio na interface eletrodo-eletrólito.

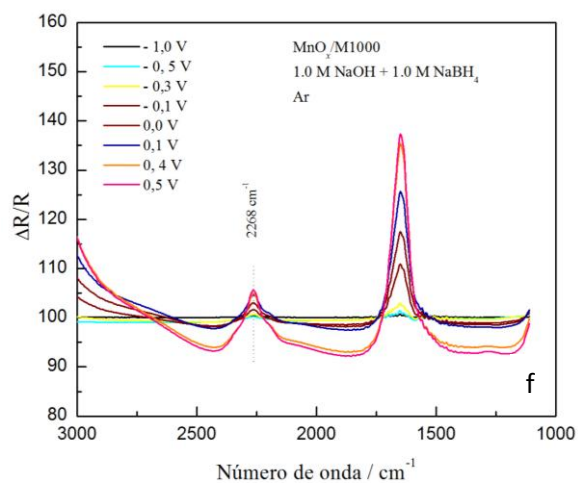
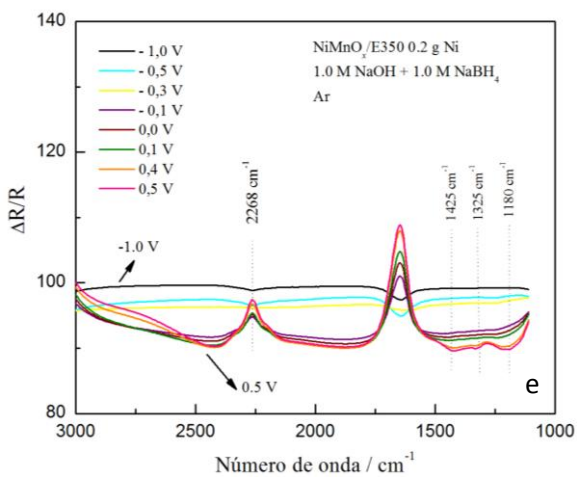
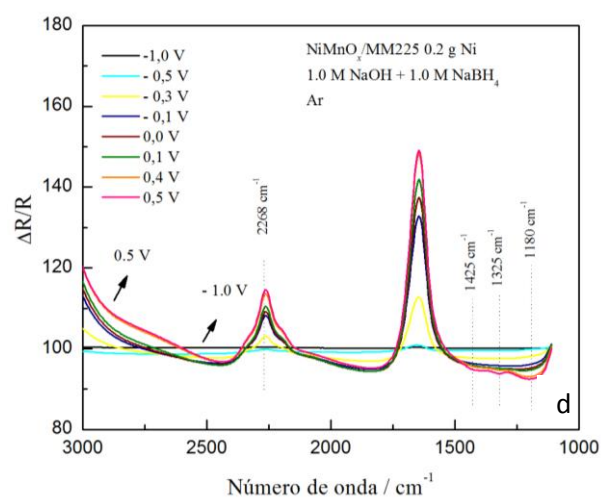
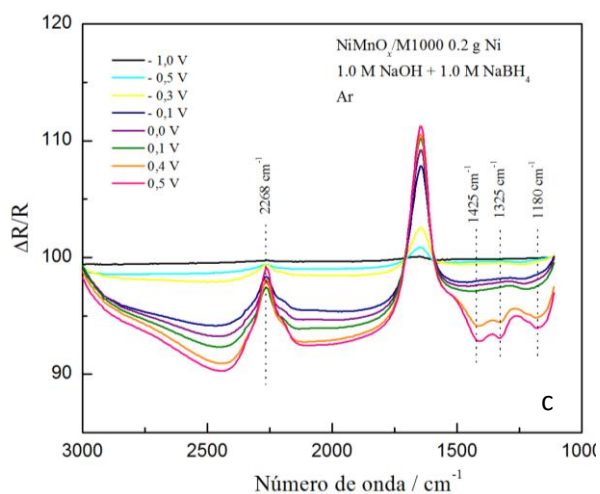
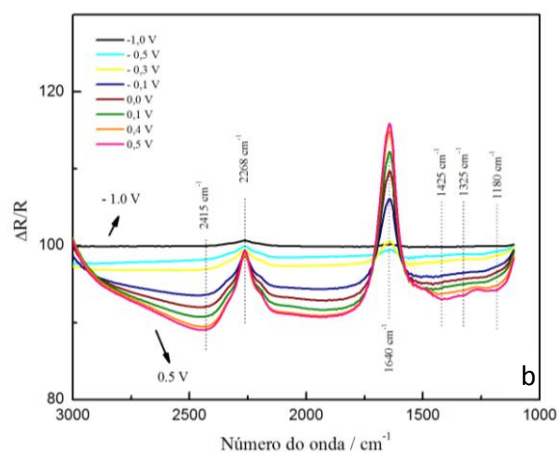
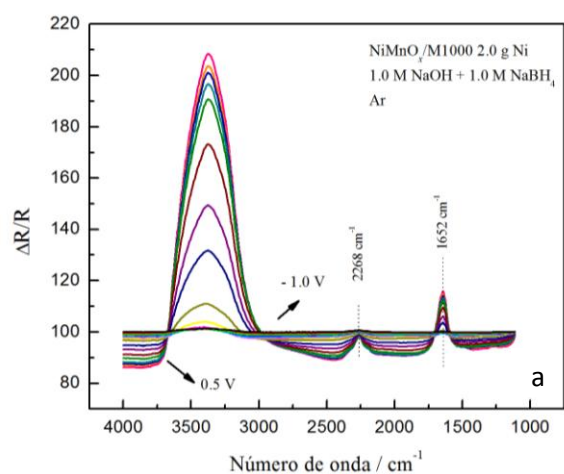


Figura 29: Espectros de infravermelho *in situ* sobre os diferentes eletrocatalisadores à base de MnO_x/C em solução 1 M NaOH/1 M NaBH₄. Potencial – 1,0 a 0,5 V *vs.* Hg-HgO. Espectros obtidos a cada 0.1 V. $\Delta R/R = 1\%$.

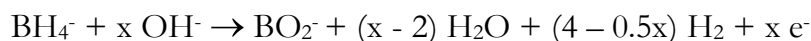
Os resultados apresentados estão de acordo com aqueles mostrados na Figura 26, onde as correntes faradaicas e a corrente iônica referente à massa 2 do hidrogênio molecular obtida por DEMS on-line foram monitoradas. Os resultados mostraram que a oxidação do íon BH_4^- e o sinal de formação de H_2 , proveniente da reação de hidrólise do íon BH_4^- iniciam-se próximo de $-0,4 \text{ V vs. Hg-HgO}$, para eletrocatalisadores de $\text{NiMnO}_x/\text{M1000}$ 2,0 g Ni e $\text{NiMnO}_x/\text{MM225}$ 0,2 g Ni, enquanto que para eletrocatalisadores NiMnO_x/C (C = M1000 e E350) com 0,2 g Ni as correntes faradaicas não mostraram atividade para a reação de oxidação do borohidreto. Neste caso também não foi confirmada a hidrólise deste íon, uma vez que a linha de base referente a massa 2 do hidrogênio molecular manteve-se inalterada do começo ao fim da faixa de potencial. Os espectros de FTIR *in situ* evidenciaram a formação de intermediários provenientes de reação de oxidação do íon BH_4^- . Já para o eletrocatalisador $\text{MnO}_x/\text{M1000}$, os espectros de FTIR apresentaram bandas características em 3330, 1652 cm^{-1} referentes ao consumo de água e em 2268 cm^{-1} referente ao consumo e ou difusão do íon BH_4^- em solução, provavelmente porque o borohidreto se decompõe com o passar do tempo.

Tabela 7: Quadro geral das reações redox sobre os diferentes eletrocatalisadores.

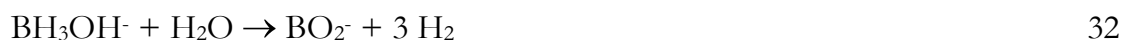
Catalisador	DEMS $m / z = 2$	v / cm^{-1} x E / V vs. Hg-HgO	Reação
$\text{MnO}_x/\text{M1000}$	Nenhum sinal na linha de base	-	inativo
$\text{NiMnO}_x/\text{M1000}$ 2,0 g Ni	- 0,4 e 0,2 V	$\sim 0,0 \text{ V}$	ROB + hidrólise
$\text{NiMnO}_x/\text{M1000}$ 0,2 g Ni	Nenhum sinal na linha de base	$\sim -0,8 \text{ V}$	ROB
$\text{NiMnO}_x/\text{MM225}$ 0,2 g Ni	- 0,4 e 0,2 V	$\sim 0,0 \text{ V}$	ROB + hidrólise
$\text{NiMnO}_x/\text{E350G}$ 0,2 g Ni	Nenhum sinal na linha de base	$\sim 0,0 \text{ V}$	ROB

Uma análise do conjunto de resultados obtidos por DEMS *on line* e por FTIR *in situ* está apresentada na Tabela 7, de acordo com os resultados apresentados é possível propor que sobre eletrocatalisadores à base de NiMnO_x/M1000 2,0 g Ni e NiMnO_x/MM225 0,2 g Ni a reação de oxidação do borohidreto (Equação 3) ocorre por dois possíveis caminhos possíveis: (i) hidrólise de BH₄⁻ (equações 4); (ii) reação de oxidação do íon BH₄⁻ com formação do intermediário BH₃OH⁻ o qual é posteriormente oxidado formando BO₂⁻ para altos valores de potencial do eletrodo:

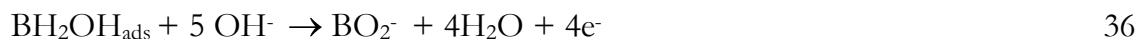
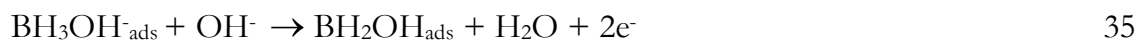
Mecanismo (i)



Mecanismo (ii)



Já para eletrocatalisadores NiMnO_x/C (C = M1000 e E350) com 0,2 g Ni a reação do oxidação do íon BH₄⁻ parece seguir o seguinte mecanismo reacional:



Finalmente no caso do eletrocatalisador MnO_x/M1000 os resultados evidenciam apenas a decomposição do borohidreto de sódio.

Neste contexto, fica claro que tanto a composição como a morfologia dos materiais influenciam não só a reação de oxidação do borohidreto como também a reação de hidrólise do íon BH_4^- . De fato os resultados apontaram para um maior efeito dos materiais que possuem maior quantidade de fases segregadas de Ni, como é o caso dos catalisadores de $\text{NiMnO}_x/\text{M1000}$ 2,0 g Ni e $\text{NiMnO}_x/\text{MM225}$ 0,2 g Ni e que apresentam-se na forma de aglomerados nanocristalinos, como pode ser visto pelas imagens de HR-TEM (Figura 16).

3.4 CONCLUSÕES

O efeito das condições de síntese sobre a morfologia dos óxidos de manganês foi avaliado neste trabalho. Os resultados de DRX mostraram que para materiais obtidos por decomposição térmica de nitrato de manganês, as fases presentes são $\beta\text{-MnO}_2$ e Mn_2O_3 , enquanto que para materiais obtidos por oxidação de sulfato de manganês por permanganato de potássio, houve formação de manganita e finalmente para catalisadores obtidos por oxidação de permanganato de potássio por ácido sulfúrico notou-se a formação da fase $\alpha\text{-MnO}_2$. A atividade catalítica destes materiais frente à reação de redução do oxigênio em eletrólito alcalino segue a ordem $\beta - \text{MnO}_2/\text{C} < \text{MnOOH} < \alpha - \text{MnO}_2/\text{C}$.

Estudo de XANES *in situ* foi feito para compreender as propriedades dos óxidos de manganês ao longo da decomposição térmica dos nitratos em atmosfera de ar e atmosfera inerte (N_2). Os espectros na borda K do Mn (6539 eV) mostraram que tanto em ar quanto em N_2 , após 200 °C, todo nitrato de manganês é convertido em Mn_2O_3 . No

entanto, uma comparação destes resultados com os de DRX e de XANES evidenciam que após o resfriamento da amostra detecta-se uma mistura das fases de MnO_2 e de Mn_2O_3 , sendo MnO_2 a fase preponderante. A análise do efeito do eletrólito mostrou que materiais obtidos em atmosfera inerte conduzem à formação de fase Mn_3O_4 , eletroquimicamente inativa, simplesmente pelo contato com o eletrólito, enquanto que para o mesmo catalisador porém decomposto em atmosfera de ar, a fase inativa (Mn_3O_4) somente é formada quando o eletrocatalisador é exposto à variação de potencial, já na célula eletroquímica.

Catalisadores à base de MnO_x dopados e não dopados com níquel suportados em diferentes tipos de substratos (M1000, da Cabot e MM225 e E350G, ambos da Timcal). Os resultados das caracterizações físico-químicas (HR-TEM e DRX) mostraram inserção de átomos de Ni na estrutura dos óxidos de manganês, com a fase NiMnO_x presente na forma de *agulhas* ou aglomerados nanocristalinos com tamanho de cristalito da ordem de 1,5 – 6,7 nm. A presença da fase manganita (MnOOH) foi detectada nos materiais à base de NiMnO_x suportados sobre carbono M1000, enquanto que esta mesma fase esteve ausente nos materiais suportados sobre carbono MM225 e E350G, para os quais foram observadas quantidades de Ni segregado, que estão em maior proporção nos catalisadores dispersos sobre carbono MM225.

A reação de redução de oxigênio é um pouco mais rápida em $\text{MnO}_x/\text{M1000}$ dopado com Ni, sendo que uma maior quantidade de Ni não causa mudanças consideráveis na cinética da reação. Para os catalisadores dispersos sobre carbono M1000, foi possível notar que na ausência de Ni, a RRO segue o mecanismo de formação de íons peróxido, enquanto que para os materiais dispersos sobre carbono de maior área superficial (MM225 e E350G), ocorre reação de desproporção química do íon

peróxido em grande extensão, resultando um total de 4 elétrons/molécula de O_2 . Catalisadores suportados nestes dois tipos de carbono também apresentam cinética de reação mais rápida do que no caso dos materiais dispersos sobre carbono M1000. Através dos resultados obtidos para a RRO na presença do íon BH_4^- , pode-se concluir que todos os eletrocatalisadores estudados neste trabalho são em maior ou menor extensão, tolerantes à presença de borohidreto de sódio na solução, independente da quantidade níquel presente na amostra.

Em relação à reação de oxidação do borohidreto os resultados do monitoramento de H_2 por DEMS *on line* permitiram afirmar que tanto para o eletrocatalisador de Au/C quanto para $NiMnO_x/M1000$ 2,0 g Ni e $NiMnO_x/MM225$ 0,2 g Ni a reação de hidrólise do íon BH_4^- compete com a reação de oxidação do borohidreto. No caso dos eletrocatalisadores de $MnO_x/M1000$, $NiMnO_x/M1000$ 0,2 g Ni e $NiMnO_x/E350$ 0,2 g Ni, verificou-se que a oxidação do íon BH_4^- e a hidrólise do mesmo não são ativas sobre estes materiais, porém, dados de FTIR mostraram que todos os eletrocatalisadores dopados com Ni oxidam o íon tetrahydroborato. Finalmente, notou-se que sobre eletrocatalisadores $MnO_x/M1000$, $NiMnO_x/M1000$ 0,2 g Ni e $NiMnO_x/E350$ 0,2 g Ni a oxidação do íon BH_4^- gera intermediários reacionais sem a formação de H_2 , ou seja, sobre estes eletrocatalisadores a hidrólise do íon BH_4^- não se processa.

Em resumo, os resultados deste trabalho apontaram para uma grande influência da composição e morfologia dos materiais sobre os mecanismos tanto da reação de redução de oxigênio como da reação de oxidação do borohidreto de sódio, verificando-se que a presença de fases segregadas de Ni e estruturas nanocristalinas, como é o caso dos eletrocatalisadores $NiMnO_x/M1000$ 2,0 g Ni e $NiMnO_x/MM225$ 0,2 g Ni, contribuem

para a eletrocatalise das reações de redução do oxigênio e também da oxidação e hidrólise do íon BH_4^- .

4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1]INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World energy outlook 2002**. London: IEA, 2002. 530p.

[2]PASSOS, Raimundo Ribeiro. **Pesquisa e desenvolvimento de cátodos de células a combustível de eletrólito polimérico**. 2005. 110 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

[3]TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica**, 2. São Paulo: Editora USP, 2005. p. 175.

[4]ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Física-química**. Oxford: University Press, 2006. p. 109.

[5]VIELSTICH, W. Ideal and effective efficiencies of cell reactions and comparison to carnot cycles. In: VIELSTICH, W. (Ed.). **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. New York: John Wiley, 2003. v. 1, p. 26-30.

[6]JUSTI, E; WINSEL, W. The DSK system of fuel cell electrodes. **J. Electrochem. Soc.**, v. 108, p. 1073, 1961.

[7]GULZOW E. J. Alkaline fuel cells: a critical view. **J. Power Sources**, v. 61, p. 99-104, 1996.

[8]GEETER DE.; MANGAN M.; SPAEPEN S.; STINISSEN W.; VENNEKENS G. Alkaline fuel cells for road traction. **J. Power Sources**, v. 80, p. 207-212, 1999.

[9]KORDESCH K.; GSELLMANN J.; CIFRAIN M.; VOSS S.; HACKER V.; ARONSON R. R.; FABJAN C.; HEJZE T.; IVAD J. D. Intermittent use of a low-cost alkaline fuel cell-hybrid system for electric vehicles. **J. Power Sources**, v. 80, p. 190-197, 1999.

[10]TARASEVICH M. R.; SADKOWSKIA A.; YEAGER E. In: CONWAY B. E.;BOCKRIS J. O'M.; YEAGER E.; KHAN S. U. M.; WHITER R. E. **Comprehensive treatise of electrochemistry**. New York: Plenum Press, 1983. v. 7.

[11]ANTOLINI, E.; GONZALEZ, R. E. Alkaline direct alcohol fuel cells. **J. Power Sources**, v. 195, p. 3431-3450, 2010.

[12]AMENDOLA, S. C.; ONNERUD, P.; KELLY, M. T.; PETILLO, P. J.; SHARPGOLDMAN S. L.; BINDER, M. A novel high power density borohydride-air cell. **J. Power Sources**, v. 84, p. 130 - 133, 1999

-
- [13]BITTINS-CATTANEO, B.; WASMUS, S.; LOPES-MINHIMA, B.; VIELSTICH, W. Reduction of oxygen in an acidic methanol/oxygen (air) fuel cell: an online MS study. **J. Appl. Electrochem.**, v. 23, p. 625 -630, 1993.
- [14]MAILLARD, F.; MARTIN, M.; GLOAGUEN, F.; LEGER, J. M. Oxygen electroreduction on carbon-supported platinum catalysts. Particle-size effect on the tolerance to methanol competition. **Electrochim. Acta**, v. 47, p. 3431 - 3444, 2002.
- [15]YANG H.; VANTE ALONSO, LEGER J. M.; LAMY C. Tailoring, structure, and activity of carbon-supported nanosized Pt-Cr alloy electrocatalysts for oxygen reduction in pure and methanol-containing electrolytes. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 1938 - 1947, 2004.
- [16]GURAU, B.; SMOTKIN, E. S. Methanol crossover in direct methanol fuel cells: A link between power and energy density. **J. Power Sources**, v. 112, p. 339 - 352, 2002.
- [17]ARICO, A.; CRETI, P.; ANTONUCCI, P. L. Comparison of ethanol and methanol oxidation in a liquid-feed solid polymer electrolyte fuel cell at high temperature. **Electrochem. Solid-State Lett.**, v. 1, p. 66 - 68, 1998.
- [18]RAVIKUMAR, M. K.; SHUKLA, A. Effect of methanol crossover in a liquid-feed polymer-electrolyte direct methanol fuel cell. **J. Electrochem. Soc.**, v. 173, p. 2601 - 2606, 1996.
- [19]CHU, D.; GILMAN, S. Influence of methanol on O₂ electroreduction at a rotating Pt disk electrode in acid electrolyte. **J. Electrochem. Soc.**, v. 147, p. 1770 - 1773, 1994.
- [20]AMENDOLA, S. C. **Sistema de generación de hidrogeno**. US Patent 5,804,329, 7 Jan. de 1998.
- [21]ATWAN, M.; NORTHWOOD, D.; GYENGE, E. Evaluation of colloidal Ag and Ag-alloys as anode electrocatalysts for direct borohydride fuel cells. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 32, p. 3116–3125, 2007.
- [22]CHATENET, M.; MICOUD F.; ROCHE, I.; CHAINET, E. Kinetics of sodium borohydride direct oxidation and oxygen reduction in sodium hydroxide electrolyte. Part I. BH₄⁻ electro-oxidation on Au and Ag catalysts. **Electrochim Acta**, v. 51, p. 5459–5467, 2006.
- [23]MORRIS, J. H.; GYSING, H. J.; REED, D. Electrochemistry of boron compounds. **Chem. Rev.** V. 85, 51 - 76, 1985.
- [24]GYENGE, E. Electrooxidation of borohydride on platinum and gold electrodes: Implications for direct borohydride fuel cells. **Electrochim. Acta**, v. 49, p. 965–978, 2004.
- [25]PONCE DE LEON, C.; BAVYKIU, D. V.; WALSH, F. C. The oxidation of borohydride ion at titanate nanotube supported gold electrodes. **Electrochem. Comm.**, v. 8, p. 1655–1660, 2006.

-
- [26]LIU, B.; LI, Z.; SUDA, S. Electrocatalysts for the anodic oxidation of borohydrides, **Electrochim. Acta**, v. 49, p. 3097–3105, 2004.
- [27]MOLINA-CONCHA, M. B.; CHATENET, M.; COUTANCEAU, C.; HAHN, F. In situ infrared (FTIR) study of the borohydride oxidation reaction. **Electrochem. Comm.**, v. 11, p. 223 - 226, 2009.
- [28]MIRKIN, M.; YANG, H.; BARD, A. J. Borohydride oxidation at a gold electrode. **J. Electrochem. Soc.**, v. 139, p. 2212–2217, 1992.
- [29]OKINOKA, Y. An Electrochemical study of electroless gold-deposition reaction. **J. Electrochem. Soc.**, v. 120, p. 739–744, 1973.
- [30]MOLINA-CONCHA, B.; CHATENET, M. Direct oxidation of sodium borohydride on Pt, Ag and alloyed Pt-Ag electrodes in basic media. Part II. Carbon-supported nanoparticles. **Electrochim. Acta**, v. 54, p. 6130 - 6139, 2009.
- [31]MOLINA-CONCHA, B.; CHATENET, M. Direct oxidation of sodium borohydride on Pt, Ag and alloyed Pt-Ag electrodes in basic media. Part I: Bulk electrodes. **Electrochim. Acta**, v. 54, p. 6119 - 6129, 2009.
- [32]GYENGE, E.; ATWAN, M.; NORTHWOOD, D. Electrocatalysis of borohydride oxidation on colloidal Pt and Pt-alloys (Pt-Ir, Pt-Ni, and Pt-Au) and application for direct borohydride fuel cell anodes. **J. Electrochem. Soc.**, v. 153, p. 150 - 158, 2006.
- [33]GYENGE, E. Electrooxidation of borohydride on platinum and gold electrodes: Implications for direct borohydride fuel cells. **Electrochim. Acta**, v. 49, p. 965 - 978, 2004.
- [35]KRISHNAN, P.; YANG, T. -H.; ADVANI, S. G.; PRASAD, A. K. Rotating ring-disc electrode (RRDE) investigation of borohydride electro-oxidation. **J. Power Sources**, v. 182, p. 106 - 111, 2008.
- [36]ARAI, H.; MULLER, S.; HAAS, O. AC impedance analysis of bifunctional air electrodes for metal-air batteries. **J. Electrochem. Soc.**, v. 147, p. 3584 - 3591, 2000.
- [37]FURUYA, N.; AIKAWA, H. Comparative study of oxygen cathodes loaded with Ag and Pt catalysts in chlor-alkali membrane cells. **Electrochim. Acta**, v. 45, p. 4251-4256, 2000.
- [38]YEAGER, E. Electrocatalysts for O₂ reduction. **Electrochim. Acta**, v. 29, p. 1527-1537, 1984.
- [39]TARASEVICH M. R.; SADKOWSKIA A.; YEAGER E. Determinations of specific adsorption. In: BOCKRIS, J. O'M (Ed.). **Comprehensive treatise of electrochemistry**. New York: Springer, 1983. v. 7, p. 301.
- [40]ADZIC, R. R, **Electrocatalysis**. New York: Wiley-VCH, 1998. p. 197-242.

-
- [41]BRENET J. P. Electrochemical behaviour of metallic oxides. **J. Power Sources**, v. 4, p. 183-190, 1979.
- [42]RAO, M. L. B.; DAMJANOVIC, A.; BOCKRIS, J. O. M. Oxygen adsorption related to the unpaired d-electrons in transition metals. **J. Phys. Chem.**, v. 67, p. 2508 - 2509, 1963.
- [43]BOCKRIS, J. O. M.; DAMJANOVIC, A.; McHARDY, J. Troisieme journ. internat. d'etude des piles a combustible. **Presses Academiques Europeennes**, p. 15-28, 1969.
- [44]MUKERJEE, S.; SRINIVASAN, S.; SORIAGA, M. P.; McBRENN, J. Effect of preparation conditions of Pt alloys on their electronic, structural, and electrocatalytic activities for oxygen reduction. XRD, XAS, and electrochemical studies. **J. Phys. Chem.**, v. 99, p. 4577 - 4589, 1995.
- [45]ROCHE, I.; CHAÎNET, E.; CHATENET, M.; VONDRÁK, J. Carbon-supported manganese oxide nanoparticles as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline medium: physical characterizations and ORR mechanism. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, p. 1434 -1443, 2007.
- [46]CAO, Y. L.; YANG, H. X.; AI, X. P.; XIAO, L. F. The mechanism of oxygen reduction on MnO₂-catalyzed air cathode in alkaline solution. **J. Electroanal. Chem.**, v. 557, p. 127-134, 2003.
- [47]LIU, B. H.; LI, Z. P.; ARAI, K.; SUDA, S. Performance improvement of a micro borohydride fuel cell operating at ambient conditions. **Electrochim. Acta**, v. 50, p. 3719 - 3725, 2005.
- [48]YANG J. S.; XU J. J. Nanoporous amorphous manganese oxide as electrocatalyst for oxygen reduction in alkaline solutions. **Electrochem. Commun.**, v. 5, p. 306-311, 2003.
- [49]SALGADO, J. R. C.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Structure and activity of carbon-supported Pt - Co electrocatalysts for oxygen reduction. **J. Phys. Chem. B.**, v. 108, p. 17767-17774, 2004.
- [50]KOFFI, R. C.; COUTANCEAU, C.; GARNIER, E.; LÉGER, J.-M.; LAMY, C. Synthesis, characterization and electrocatalytic behaviour of non-alloyed PtCr methanol tolerant nanoelectrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR). **Electrochim. Acta**, v. 50, p. 4117-4127, 2005.
- [51]ZHANG, J.; VUKMIROVIC, M. B.; XU, Y.; MAVRIKAKIS, M.; ADZIC, R. R. Controlling the catalytic activity of platinum-monolayer electrocatalysts for oxygen reduction with different substrates. **Angew. Chem. International Edition**, v. 117, p. 2170-2173, 2005.
- [52]YEAGER, E. In: WORKSHOP ON ELECTROCATALYSIS ON NON-METALLIC SURFACE. National Bureau of Standards. 1975. Disponível em: <ftp://electrochem.cwru.edu/pub/estir/proc.txt>. Acesso em: 07 Ago. 2011.
- [53]KINOSHITA, K. **Carbon: electrochemical and physicochemical properties**. New York: John Wiley, 1988. p. 379 – 390.

-
- [54]SWIATKWSKI, A.; GRAJEK, H.; PAKULA, M.; BINIAK, S.; WITKIEWICS, Z. Voltammetric studies of the thermal decomposition of activated carbon surface oxygen complexes. **Colloids Surf.**, v. 208, p. 313 - 320, 2002.
- [55]CHATENET, M.; GENIÈS-BULTELE, L.; AUROUSSEAU, M.; DURAND, R.; ANDOLFATTO, F. Oxygen reduction on silver catalysts in solutions containing various concentrations of sodium hydroxide - comparison with platinum. **J. Applied Electrochem.**, v. 32, p. 1131 - 1140, 2002
- [56]LIMA, Fabio Henrique Barros. **Desenvolvimento de eletrocatalisadores dispersos para o cátodo de células a combustível alcalinas**. 127 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- [57]WEST, A. R. **Solid state chemistry and its applications**. New York: John Wiley, 1984. p. 320.
- [58]MAILLARD, F.; BONNEFONT, A.; CHATENET, M.; GUÉTAZ, L.; DOISNEAU-COTTIGNIES, B.; ROUSSEL, H.; STIMMING, U. Effect of the structure of Pt-Ru/C particles on CO_{ad} monolayer vibrational properties and electrooxidation kinetics. **Electrochim. Acta**, v. 53, p. 811 - 822, 2007.
- [59]MOLINA-CONCHA, M. B.; CHATENET, M. Direct oxidation of sodium borohydride on Pt, Ag and alloyed Pt-Ag electrodes in basic media. Part I: Bulk electrodes. **Electrochim. Acta**, v. 54, p. 6119 - 6129, 2009.
- [60]MAO, L.; ZHANG, D.; SOTOMURA, T.; NAKATSU, K.; KOSHIBA, N.; OHAKA, T. Mechanistic study of the reduction of oxygen in air electrode with manganese oxides as electrocatalysts. **Electrochim. Acta**, v. 48, p. 1015-1021, 2003.
- [61]CHATENET, M.; AUROUSSEAU, M.; DURAND, R. Comparative methods for gas diffusivity and solubility determination in extreme media: application to molecular oxygen in an industrial chlorine-soda electrolyte. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 39, p. 3083 - 3089, 2000.
- [62]CHATENET, M.; AUROUSSEAU, M.; DURAND, R. Electrochemical measurement of the oxygen diffusivity and solubility in concentrated alkaline media on rotating ring-disk and disk electrodes - application to industrial chlorine-soda electrolyte. **Electrochim. Acta**, v. 45, p. 2823 - 2827, 2000.
- [63]LOBO, V. M. M. **Handbook of Electrolyte Solutions**. Amsterdam: Elsevier, 1989. p. 41 (Physical Science Data, Parte A.).
- [64]BRUCKENSTEIN, S.; GADDE, R. R. Use of a porous electrode for in situ mass spectrometric determination of volatile electrode reaction products. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 93, p. 793 - 794, 1971.
- [65]WOLTER, O.; HEITBAUM. Differential electrochemical mass spectroscopy (DEMS) – a new method for the study of electrode processes. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 88, p. 2 - 6, 1984.

-
- [66]BALTRUSCHAT, H. Differential electrochemical mass spectrometry. **J. Am. Soc. Mass Spectrom.**, v. 15, p. 1693–1706, 2004.
- [67]IWASITA, T.; NART, F. C. In situ infrared spectroscopy at electrochemical interfaces. **Prog. Surf. Sci.**, v. 55, p. 271 - 340, 1997.
- [68]LIMA, F. H. B.; CALEGARO, M. L.; TICIANELLI, E. A. Electrocatalytic activity of manganese oxides prepared by thermal decomposition for oxygen reduction. **Electrochim. Acta**, v. 52, p. 3732–3738, 2007.
- [69]ARDIZZONE, S.; BIANCHI C. L.; TIRELLI D. Mn_3O_4 and γ - $MnOOH$ powders, preparation, phase composition and XPS characterization. **Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.**, v. 134, p. 305-312, 1998.
- [70]GARCIA, A. C.; HERRERA, A. D.; TICIANELLI, E. A.; CHATENET, M.; POINSIGNON, C. Evaluation of several carbon-supported nanostructured Ni-doped manganese oxide materials for the electrochemical reduction of oxygen. **J. Electrochem. Soc.**, v. 158, p. 290 – 296, 2011.
- [71]STRMCNIK, D.; KODAMA, K.; VAN DER VLIET, D.; GREELEY, J.; STAMENKOVIC, V.; MARKOVIC, N. M. The role of non-covalent interactions in electrocatalytic fuel-cell reactions on platinum. **Nat. Chem.**, v. 1, p. 466 - 472, 2009.
- [72]BEZDICKA, P.; GRYGAR, T.; KLÁPSTE, B.; VONDRÁK, J. MnO_x/C composites as electrode materials. I. Synthesis, XRD and cyclic voltammetric investigation. **Electrochim. Acta**, v. 45, p. 913 - 920, 1999.
- [73]VONDRÁK, J.; KLÁPSTE, B.; VELICKÁ, J.; SEDLARÍKOVÁ, M.; REITER, J.; ROCHE, I.; CHAÏNET, E.; FAUVARQUE, J. F.; CHATENET, M. Electrochemical activity of manganese oxide/carbon-based electrocatalysts. **J. New Mater. Electrochem. Syst.**, v. 8, p. 209 - 212, 2005.
- [74]KOZAWA, A. Lithium- $MnO//2$ cells containing $CF//X$ or $C//2F$ in the cathode. **J. Electrochem. Soc.**, v. 112, p. 780 - 782, 1987.
- [75]LLOMPART, L. T.; YU, J. C.; MENDIBOURE, A.; VIGNAUD, R. Oxygen-regeneration of discharged manganese dioxide electrode. I. General phenomena observed on thick powder electrodes. **J. Electrochem. Soc.**, v. 137, p. 371 - 377, 1990.
- [76]LLOMPART, S.; OUBOUMOUR, H.; YU, L. T. Oxygen regeneration of discharged manganese dioxide electrode II. General phenomena observed on electrodeposited layer electrodes and membrane electrodes. **J. Electrochem. Soc.**, v. 138, p. 665 - 669, 1991.
- [77]DIARD, J.P.; LE, GORREC, B.; MONTELLA, C. **Cinétique électrochimique**. Paris: Herman, 1996. p. 3
- [78]MAO, L.; ZHANG, D.; SOTOMURA, T.; NAKATSU, K.; KOSHIBA, N.; OHSAKA, T. Mechanistic study of the reduction of oxygen in air electrode with manganese oxides as electrocatalysts. **Electrochim. Acta**, v. 48, p. 1015 - 1021, 2003.

[79]TAGUE, T. J.; ANDREWS, L. Reactions of pulsed-laser evaporated boron atoms with hydrogen. Infrared spectra of boron hydride intermediate species in solid argon. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 116, p. 4970–4916, 1994.

[80]SHIMANOUCI, T. Tables of molecular vibration frequencies consolidated. **J. Phys. Chem. Ref. Data**, v. 6, p. 993–1102, 1977.

[81]ROBB, J. B.; DURIGI, J. R. Conformational stability of ethyldifluorophosphine-borane from temperature-dependent FT-IR spectra of xenon solutions. **J. Mol. Struct.**, v. 449, p. 255 - 268, 1998.

[82]COWAN, R. D. The infra-red spectrum of borine carbonyl and a normal coordinate analysis of axial WXYZ₃ molecules. **J. Chem. Phys.**, v. 18, p. 1101 - 1107, 1950.

[83]BETHKE, G.; WILSON, K. Vibrational spectrum of borine carbonyl. **J. Chem. Phys.**, v. 26, p. 1118 - 1130, 1957.

[84]ANDREWS, L.; BURKHOLDER, R. T. Reaction of boron atoms with CO. Matrix infrared spectra of BCO, (BCO)₂, and B(CO)₂. **J. Chem. Phys.**, v. 97, p. 7203 - 7210, 1992.

[85]ANDREWS, L.; BURKHOLDER, R. T. Infrared spectra of boron atom-water molecule reaction products trapped in solid argon. **J. Chem. Phys.**, v. 95, p. 8554 - 8560, 1991.