

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO-USP
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS-IQSC

ADRIANA COÊLHO QUEIROZ

Síntese e Estudo da Atividade Eletrocatalítica de Óxidos de Metais de
Transição e de Nanopartículas de Prata e Ouro para a Reação de
Redução de Oxigênio.

SÃO CARLOS
2011

ADRIANA COELHO QUEIROZ

Síntese e Estudo da Atividade Eletrocatalítica de Óxidos de Metais de Transição e de Nanopartículas de Prata e Ouro para a Reação de Redução de Oxigênio.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências - Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Fabio Henrique Barros de Lima

SÃO CARLOS
2011

Queiroz, Adriana Coêlho

Síntese e estudo da atividade eletrocatalítica de óxidos de metais de transição e de nanopartículas de prata e ouro para a reação de redução de oxigênio. / Adriana Coelho Queiroz. -- São Carlos, 2011.

62 p.

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2011.

Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Fábio Henrique Barros de Lima

1. Reação de redução de oxigênio – RRO. 2. Eletrocatalisadores. I. Título.

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

DEDICATÓRIA

À minha mãe Francisca das Chagas, com amor, gratidão e admiração por sua compreensão, carinho e incansável apoio ao longo do período de elaboração deste trabalho, às minhas irmãs Silvana e Luciana pelas palavras de conforto e estímulo e ao meu pai Francisco de Sales (in memoriam).

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Química de São Carlos/USP, especialmente ao Grupo de Eletroquímica.

Ao Professor Dr. Fabio H. B. Lima pela orientação, atenção e apoio durante o processo de elaboração deste projeto e oportunidade proporcionada através do desenvolvimento deste trabalho.

Aos técnicos do Grupo de Eletroquímica Mauro, Valdecir e Jonas pela amizade e apoio oferecido.

Aos amigos de laboratório, Aniéli, Bruno, Daniel, Drielly, Eduardo, Emerson, Elenice, Flávio, Jairo, Janaína, Liliane, Márcia, Nyccolas, Vanessa, Thairo, Waldemir, Walter, em especial a Amanda Cristina pela colaboração no tratamento dos resultados e contribuição para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Aos amigos: Adriano, Alexandre, Janete, Sabrina, Samia, Orlando, Washington e Wilson.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

SUMÁRIO

RESUMO.....	5
ABSTRACT.....	6
LISTA DE FIGURAS.....	7
LISTA DE TABELAS.....	9
1 INTRODUÇÃO	10
1.1 Considerações Iniciais	10
1.2 A Reação de Redução de Oxigênio Molecular	12
1.2.1 RRO em Óxidos de Metais de Transição.....	16
1.2.2 RRO em Eletrocatalisadores a base de Ag e Au	19
1.3 Objetivos	21
2 PARTE EXPERIMENTAL	22
2.1 Preparação dos óxidos de manganês, cobalto e níquel.	22
2.2 Preparação dos eletrocatalisadores de Ag/C, Au/C e Ag₃M/C (M=Pd, Pt, Cu e Au)22	
2.3 Caracterização dos Eletrocatalisadores	23
2.3.1 Difractometria de Raios X.....	23
2.3.2 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS).....	24
2.4 Experimentos Eletroquímicos.....	25
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
3.1 Caracterização dos Óxidos Metálicos	27
3.2 Experimentos Eletroquímicos	35
3.3 RRO em Ag/C, Au/C e em Ag₃M/C (M=Pd, Pt, Cu e Au)	43
3.3.1 Caracterização dos Eletrocatalisadores de Ag/C, Au/C e Ag ₃ M/C.....	43
3.3.2 Experimentos Eletroquímicos.....	45
4 CONCLUSÕES.....	55
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

RESUMO

A reação de redução de oxigênio (RRO) foi estudada em eletrocatalisadores formados por nanopartículas de óxidos puros e mistos de metais de transição de Mn, Co e Ni, além de estrutura tipo espinel, e por nanopartículas de Ag, Au e Ag₃M (M= Au, Pt, Pd e Cu) suportadas em carbono Vulcan, em eletrólito alcalino. Os óxidos de metais de transição foram sintetizados por decomposição térmica de seus respectivos nitratos e as nanopartículas a base de prata e ouro foram sintetizadas por redução química com borohidreto. Os eletrocatalisadores foram caracterizados por Difractometria e Espectroscopia de Absorção de Raios X (somente para os óxidos de transição). Os materiais a base de óxidos de manganês, mostraram-se com alta atividade para a RRO, para os quais os resultados espectroscópicos *in situ* evidenciaram a ocorrência da redução do Mn(IV) para Mn(III), na região de início da RRO. Assim, as atividades eletrocatalíticas foram associadas à ocorrência da transferência de elétrons do Mn(III) para o O₂. Entretanto, apresentaram forte desativação após ciclagem potenciodinâmica, o que foi associado à formação da fase Mn₃O₄, conforme indicado por difratometria de Raios X, após os experimentos eletroquímicos, que é eletroquimicamente inativa. Já o material formado pela estrutura do tipo espinel de MnCo₂O₄ apresentou alta atividade e estabilidade frente à ciclagem e à RRO. A alta atividade eletrocatalítica foi relacionada a ocorrência do par redox Co^{II}/Co^{III} em maiores valores de potencial em relação ao CoO_x e MnO_x, devido a interações entre os átomos de Co e Mn no retículo espinélico. Contrariamente ao observado nos óxidos com maior quantidade de manganês, o espinel mostrou-se altamente estável, o que foi associada à não alteração de sua estrutura no intervalo de potenciais que a RRO ocorre. Para os materiais bimetálicos a base de prata e ouro, os experimentos eletroquímicos indicaram maior atividade eletrocatalítica para o material de Ag₃Au/C. Neste caso, a alta atividade foi associada a dois efeitos principais: (i) a um efeito sinérgico, no qual os átomos de ouro atuam na região de ativação, favorecendo a adição de hidrogênio e os átomos vizinhos de prata proporcionam a quebra da ligação O-O, conduzindo a RRO pelo caminho de quatro elétrons por molécula de O₂; (ii) ao aumento força da ligação Ag-O, devido à interação da Ag com o Au, resultando em maior atividade para a quebra da ligação O-O, aumentando a atividade da Ag para a RRO, em relação à atividade da Ag pura. Assim, a RRO apresentou menor sobrepotencial e maior número de elétrons em Ag₃Au/C, quando comparado com as demais nanopartículas bimetálicas.

Palavras-Chave: Células a Combustível Alcalinas, Baterias Metal/Ar, Eletrocatalisadores, Nanopartículas Metálicas, Óxidos de Metais de Transição.

ABSTRACT

The oxygen reduction reaction (ORR) was studied on electrocatalysts composed by pure and mixed transition metal oxides of Mn, Co, and Ni, including spinel-like structures, and by Ag, Au, and Ag₃M/C (M= Au, Pt, Pd e Cu) bimetallic nanoparticles, in alkaline electrolyte. The transition metal oxides were synthesized by thermal decomposition of their nitrates, and the silver and gold-based nanoparticles by chemical reduction using borohydride. The electrocatalysts were characterized by X-Ray Diffraction and X-Ray Absorption Spectroscopy (in the case of the metal oxides). The manganese-based oxide materials showed high activity for the ORR, in which the in situ spectroscopic results evidenced the Mn(IV) to Mn(III) reduction, in the range of the ORR onset. In this case, the electrocatalytic activities were correlated to the transfer of electron from Mn(III) to O₂. However, they presented strong deactivation after several potentiodynamic cycles, which was ascribed to the formation of the electrochemically inactive phase of Mn₃O₄, as indicated by the XRD results, after the electrochemical experiments. On the other hand, the MnCo₂O₄ spinel-like material showed high activity and stability for the ORR. Its high electrocatalytic activity was attributed to the Co^{II}/Co^{III} redox pair, taking place at higher potentials, in relation to that of the CoO_x e MnO_x pure phases, due to the Co and Mn interactions in the spinel lattice. Contrarily to the behavior observed for the manganese-based materials, the spinel oxide presented high stability, which was ascribed to the non alteration of its crystallographic structure in the range of potentials that the ORR takes place. For the Au and Ag-based materials, the electrochemical experiments indicated higher electrocatalytic activities for Ag₃Au/C. In this case, its higher activity was associated to two main aspects: (i) to a synergetic effect, in which the gold atoms act in the activation region, facilitating the hydrogen addition, and the neighboring Ag atoms promoting the O-O bond breaking, leading the ORR to the 4-electrons pathway; (ii) to the increased Ag-O bond strength, due to the electronic interaction between Ag and the Au atoms, resulting in a faster O-O bond breaking, enhancing the electrocatalytic activity of the Ag atoms in the Ag₃Au/C nanoparticle, in relation to that on the pure Ag. Therefore, the ORR presented lower overpotential and higher number of electrons in the Ag₃Au/C electrocatalyst, when compared to the other investigated bimetallic nanoparticles.

Keywords: Alkaline Fuel Cells; Metal/Air Batteries; Electrocatalysts; Metallic Nanoparticles; Transition Metal Oxides.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Esquematização de uma célula a combustível de borohidreto direto [7]..... 11
- Figura 2:** Possíveis rotas reacionais da reação de redução de oxigênio em meio alcalino [15].
..... 14
- Figura 3:** Perfis de XRD (a-c), voltamogramas cíclicos em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH a 10 mVs^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (d-f) para os óxidos de metais de transição de Mn, Ni e Co e espectros de XANES *in situ* (g-i) obtidos em diferentes potenciais do eletrodo, comparados com os espectros de diferentes padrões de óxidos de manganês (g). 30
- Figura 4:** (a) Voltamogramas cíclicos para o eletrocatalisador de MnO_2/C e com adição de níquel e cobalto, conforme indicado na figura; (b) Difractometria de Raios X do MnO_2/C após polarização em diferentes potenciais; (c,d) Difractometria de Raios X antes e após ciclagem para CoMnO_x/C (c) e para NiMnO_x/C (d)..... 33
- Figura 5:** Difractometria de Raios X para o material de $\text{CoMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ como sintetizado (a) e após ser polarizado em diferentes potenciais (b). Voltamogramas cíclicos obtidos para $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH a 10 mVs^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (c)..... 34
- Figura 6:** Curvas de polarização em várias velocidades de rotação do eletrodo obtidas para a RRO nos diferentes eletrocatalisadores de óxidos de metais de transição investigados, em eletrólito de KOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ saturado com O_2 e velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} 38
- Figura 7:** Curvas de Koutecky-Levich para a RRO nos diferentes eletrocatalisadores de óxidos de metais de transição investigados, em eletrólito de KOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ saturado com O_2 para diversos potenciais e velocidades de rotação do eletrodo. 39
- Figura 8:** (a,b) Comparação entre as atividades eletrocatalíticas, em relação a Pt/C. (c,d) Testes de estabilidade mostrando o primeiro (c) e o trigésimo ciclo (d) para a RRO nos diferentes óxidos de metais de transição. Eletrólito de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $\omega = 1600 \text{ rpm}$ e velocidade de varredura de 1 mVs^{-1} 41
- Figura 9:** Curvas de Tafel para a RRO nos diferentes óxidos de metais de transição em eletrólito de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Pt/C foi incluído para comparação. $\omega = 1600 \text{ rpm}$ 42
- Figura 10:** Difractograma de Difração de Raios X para os eletrocatalisadores bimetalicos de $\text{Ag}_3\text{M}/\text{C}$ e Ag/C 44
- Figura 11:** Difractograma de Difração de Raios X para os eletrocatalisadores de Ag/C , Au/C e Pd/C 44
- Figura 12:** Voltamogramas cíclicos obtidos para as nanopartículas puras e bimetalicas, conforme indicado na figura, em eletrólito de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mVs^{-1} 46
- Figura 13:** Curvas de polarização de estado estacionário para a redução de O_2 em Ag/C , Au/C e $\text{Ag}_3\text{Au}/\text{C}$, comparadas com Pt/C, em KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. $\omega = 1600 \text{ rpm}$ e velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} 47

Figura 14: Curvas de polarização de estado estacionário para a redução de O ₂ em Ag/C e Ag ₃ M/C (M= Pt, Pd, Au e Cu) comparadas com Pt/C em KOH 1,0 mol.L ⁻¹ , ω = 1600 rpm e velocidade de varredura de 1 mVs ⁻¹	48
Figura 15: Curvas de polarização de estado estacionário, em várias velocidades de rotação, obtidas para a RRO em Ag/C, Au/C e Ag ₃ M (Au, Pt, Pd e Cu) em KOH 1,0 mol.L ⁻¹ . ω = 1600 rpm e velocidade de varredura de 1mVs ⁻¹	50
Figura 16: Curvas de Koutecky-Levich para a RRO em diferentes partículas bimetálicas, Ag/C e Au/C em eletrólito de KOH 1,0 mol L ⁻¹ saturado com O ₂	51
Figura 17: Curvas de Tafel (a) corrigidas por transporte de massa para as partículas bimetálicas de Ag ₃ M (M= Pt, Pd, Au e Cu), Ag/C e Au/C, (b) normalizadas pela área por unidade de massa de Ag/C, Au/C e Ag ₃ Au/C. Comparados com Pt/C, ω = 1600 rpm.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Fases majoritárias e tamanhos médio de cristalito para os diferentes óxidos sintetizados. 30

Tabela 2: Propriedades físicas dos eletrocatalisadores bimetálicos de Ag_3M/C e para Ag/C , Au/C e Pt/C obtidas a partir de XRD. * Pt/C comercial, E-TEK. 45

1 INTRODUÇÃO

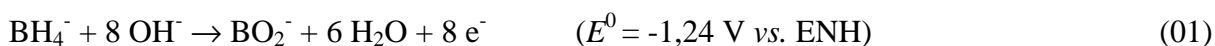
1.1 Considerações Iniciais

As células a combustível e as baterias metal/ar constituem uma classe atrativa de eletroconvertidores de energia. As células alimentadas com H_2 no ânodo e ar (O_2) no cátodo, são uma alternativa promissora para a aplicação em carros elétricos. Já as alimentadas com combustíveis líquidos, tais como metanol e etanol, e as baterias Lítio/Ar são convenientes para aplicação em dispositivos eletrônicos portáteis, pois apresentam alta densidade de energia e autonomia [1]. As células a combustível de membrana polimérica de intercâmbio de próton (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) têm sua disposição comercial ainda dificultada, devido, principalmente, ao custo dos materiais eletrocatalisadores, que são limitados a metais nobres devido ao eletrólito ácido (dissolução de metais não-nobres – de acordo com o diagrama de Pourbaix [2], e à eletroconversão ineficiente de combustíveis tais como o etanol, ou outros compostos orgânicos com mais de dois carbonos, em temperatura ambiente.

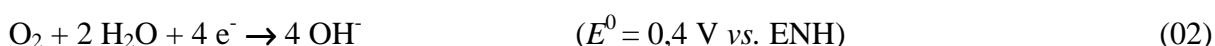
Por outro lado, as células a combustível alcalinas (AFC – *Alkaline Fuel Cells*) apresentam várias vantagens sobre as PEMFCs. Primeiramente, as velocidades da maioria das reações eletroquímicas são mais rápidas em meio alcalino do que em meio ácido e, além disso, principalmente, torna-se possível o uso de eletrocatalisadores formados por metais não nobres [3]. Um exemplo importante são as células a combustível alimentadas por íons borohidreto (DBFC – *Direct Borohydride Fuel Cells*) [4,5]. A DBFC consiste na combinação de um ânodo, no qual se tem a eletrooxidação de íons borohidreto (Equação 1) e de um

cátodo, onde acontece a reação de redução de oxigênio molecular (Equação 2), normalmente proveniente do ar [6], conforme o esquema apresentado na Figura 1.

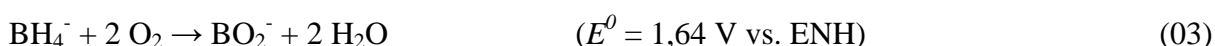
Ânodo:



Cátodo:



Reação Global:



(ENH = Eletrodo Normal de Hidrogênio)

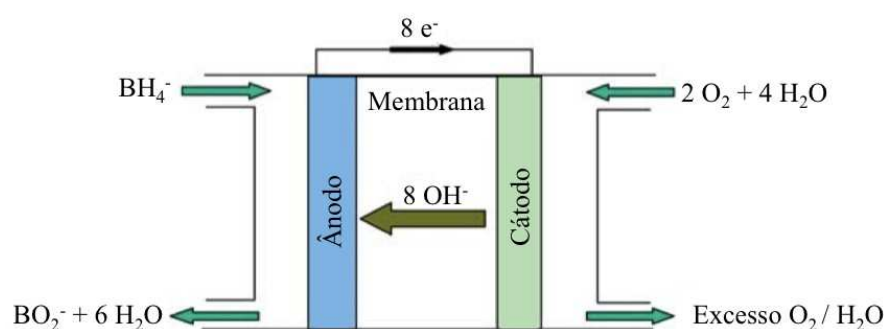
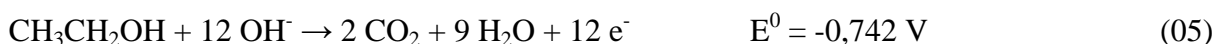


Figura 1: Esquemática de uma célula a combustível de borohidreto direto [7].

Outros combustíveis podem ser utilizados no ânodo das células alcalinas, sendo que destaque deve ser dado a dois principais combustíveis: (i) Metanol (CH_3OH) (Equação 4) cuja oxidação libera 6 elétrons por molécula e proporciona alta densidade de potência [8]; (ii) Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), cuja oxidação total (Equação 5) gera 12 elétrons por molécula [9]. A utilização de etanol como combustível torna-se de grande importância quando a produção e o sistema de distribuição brasileiro são levados em consideração. Entretanto, seu estudo ainda encontra-se em fase inicial e a oxidação total dessa molécula para CO_2 é um grande desafio em função da necessidade da quebra da ligação C-C.



As perspectivas de aplicação das células a combustível alcalinas têm sido revisadas em várias publicações [9,10,11,12]. Um obstáculo para a aplicação prática das células AFC é a pouca tolerância ao CO_2 . Esta espécie, que pode ser originada na reação no ânodo, como na eletrooxidação do metanol, ou mesmo vindo do ar, que alimenta o cátodo, reage com os íons OH^- do eletrólito formando carbonato/bicarbonato ($\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$), que podem precipitar como cristais de Na_2CO_3 ou K_2CO_3 (dependendo do eletrólito usado) nos poros dos eletrodos. Estes cristais não somente bloqueiam os poros, como também rompem mecanicamente e destroem as camadas catalíticas do eletrodo. O problema da formação de precipitados em função da carbonatação vem sendo superado com o desenvolvimento de membranas trocadoras de ânions (AAEM, *Alkaline Anion Exchange Membrane*) [13]. Neste caso, as espécies catiônicas ficam imobilizadas na membrana polimérica sólida e, portanto, mesmo que haja carbonatação da membrana, não há cátions livres para a precipitação de cristais sólidos que bloqueiam ou destroem os eletrodos.

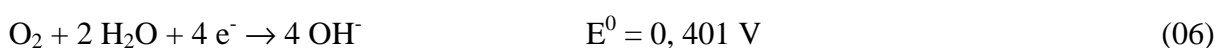
1.2 A Reação de Redução de Oxigênio Molecular

A RRO, que ocorre no cátodo de células a combustível e baterias metal/ar, é responsável por altos sobrepotenciais e, por isso, tem sido grande foco de pesquisas. A reação é complexa do ponto de vista cinético/mecanístico. Isso em função da RRO ser extremamente lenta quando comparada a outras reações eletródicas como a reação de oxidação de

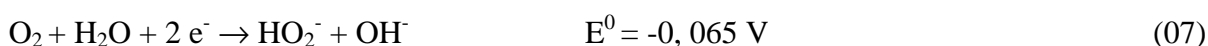
hidrogênio. Além disso, a reação ocorre em uma região de altos potenciais. Nesta região, a maioria dos metais dissolve-se ou forma óxidos. Assim, o número de eletrocatalisadores que pode ser usado para a RRO em meio ácido é limitado efetivamente a materiais formados por metais nobres. Entretanto, muitos outros materiais podem ser usados em meio alcalino como, por exemplo, óxidos de níquel, cobalto, ferro, manganês e prata metálica;

A RRO ocorre por dois mecanismos gerais em eletrólito alcalino, conforme ilustrado abaixo [14]:

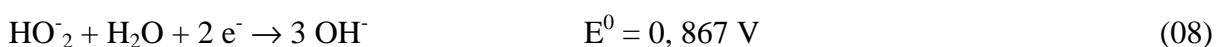
Mecanismo Direto:



Mecanismo via Peróxido:



seguido pela reação de redução do íon peróxido



ou por uma reação de decomposição



Em eletrocatalisadores modelo, como os formados por monocristais de Pt, o mecanismo da RRO, com as possíveis formas de adsorção de O_2 , pode ser esquematizado de acordo com a Figura 2. De acordo com este esquema, há três formas pelas quais as moléculas de oxigênio podem se adsorver na superfície do sítio catalítico ativo [15]. Se a adsorção seguir o primeiro e o terceiro caso, o mecanismo de redução envolverá 4 elétrons. Por outro lado, se a adsorção seguir o segundo caso, eventualmente a redução dar-se-á segundo um mecanismo envolvendo 2 elétrons, resultando como produto o HO_2^- . 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 sítos ativos ou, em outras palavras, do material eletrodico e/ou das condições experimentais empregadas.

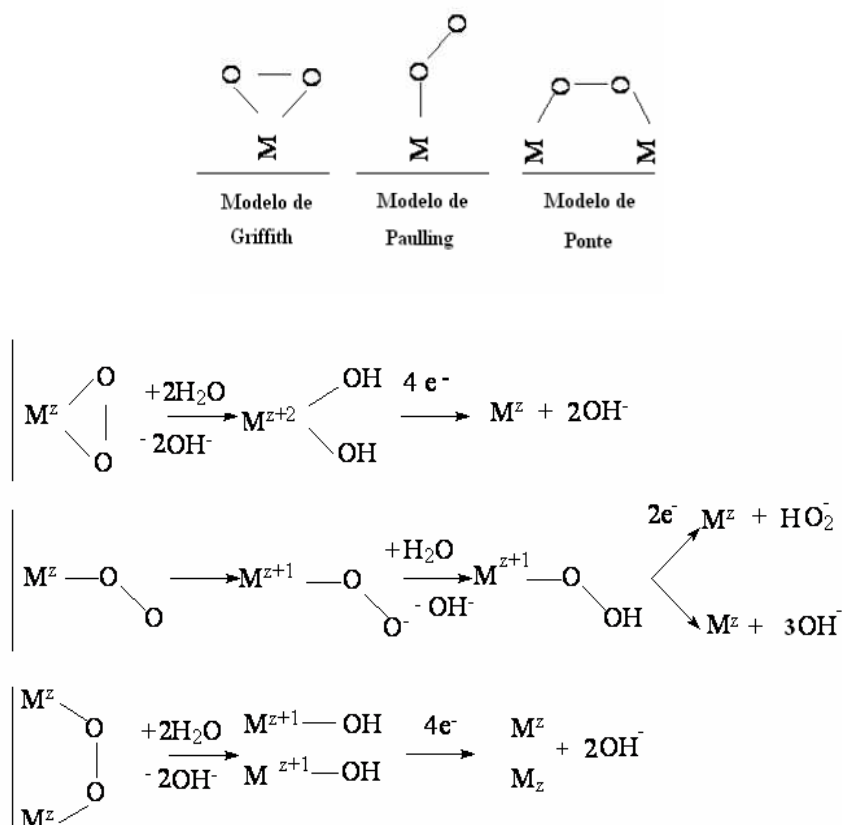


Figura 2: Possíveis rotas reacionais da reação de redução de oxigênio em meio alcalino [15].

Portanto, a reação envolvendo 4 elétrons, que é de maior interesse, visto o maior número de elétrons para cada molécula de O_2 , deve envolver a quebra da ligação O-O e a formação da ligação O-H, conforme abaixo [16].



Assim, um eletrocatalisador com alta atividade para esta reação deve apresentar uma estrutura eletrônica que conduza a uma força de adsorção que permita um balanço entre essas duas tendências opostas: enquanto uma alta força de adsorção tende a facilitar a quebra da ligação O-O, uma menor força tende a facilitar a formação de ligação no átomo de oxigênio (adição de hidrogênio). Como diferentes metais propiciam diferentes forças de adsorção de adsorbatos, o que está associado à posição de seus centros de banda d [17,18], a atividade catalítica, em função do metal catalisador fornece curvas do tipo “vulcão”. Neste caso, Pt e Pd possuem as maiores atividades, pois apresentam um balanço mais próximo para as duas tendências opostas. Entretanto, a atividade desses dois materiais ainda pode ser aumentada por meio de interações eletrônicas entre si ou com outros metais de transição, o que leva esses dois metais para posições mais próximas do topo da curva “vulcão”. Mesmo possuindo altas atividades quando comparadas com a de outros metais, os eletrocatalisadores no “estado-da-arte” ainda possuem altas massas de Pt e Pd na nanopartícula, o que inviabiliza suas aplicações em sistemas práticos.

Um caminho promissor na tentativa de aumentar a atividade eletrocatalítica e, ao mesmo tempo, reduzir a massa do metal, envolve o uso de materiais constituídos por monocamadas dos metais ativos, depositadas em nanopartículas constituídas por metais menos nobres. Esse tipo de estrutura, denominada *core-shell*, permite a “modulação” da estrutura eletrônica dos átomos na monocamada, o que é alcançado por meio de dois efeitos principais [18]: (1) *Eletrônico*: pura interação eletrônica e; (2) *Geométrico*: devido à diferença entre os parâmetros de rede entre os metais. Em consequência disto, esse tipo de estrutura permite a alteração da força de adsorção de adsorbatos na superfície do metal na monocamada e uma redução substancial da massa de metais nobres na nanopartícula.

1.2.1 RRO em Óxidos de Metais de Transição

Um dos grandes desafios para as células a combustível alcalinas é o desenvolvimento de eletrocatalisadores formados por materiais de baixo custo e com bom desempenho [19,20]. A possibilidade da aplicação de catalisadores de metais não-nobres fornece a grande vantagem desse sistema em relação a todos os outros sistemas de células a combustível de baixa temperatura de operação. Em meio alcalino os materiais são mais estáveis e a cinética da reação de redução de oxigênio é superior em relação ao meio ácido [9]. Mesmo assim, como mencionado anteriormente, o sobrepotencial do cátodo é substancialmente alto (0,3 – 0,4)V, o que é o principal responsável pela perda de eficiência das células em geral [21].

Dentre os diversos óxidos de metais de transição, os óxidos de manganês têm apresentado as maiores atividades. Zóltowski e Brenet [22,23] foram os primeiros a investigar o uso de MnO₂ como eletrocatalisador do cátodo. De acordo com sua proposta, a redução de O₂ é mediada pelo par Mn (IV)/Mn (III). Mais recentemente, diversos trabalhos foram direcionados para investigar o mecanismo da RRO nos óxidos de manganês [24,25,26,27,28], sendo que as espécies envolvidas de Mn(III) e Mn(IV), durante a mediação eletrônica, foram evidenciadas por XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) *in situ*, utilizando radiação síncrotron [29]. Diante dos estudos prévios, dois mecanismos diferentes podem ser descritos:

1. *Direto*: 4 elétrons por molécula – com dissociação do O₂:

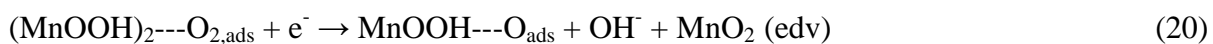


2. *Via peróxido*: 2 elétrons por molécula – sem dissociação do O₂:



Além desse mecanismo, vale ser destacado uma outra proposta para o mecanismo da RRO em MnO_2/C :

1. Direto: 4 elétrons por molécula – com dissociação do O_2 :



2. Via peróxido: 2 elétrons por molécula – sem dissociação do O_2 :



Cátodos de ar formados por eletrocatalisadores de óxidos de manganês tanto para aplicações em células a combustível como em baterias metal/ar, foram investigados em trabalhos anteriores [26,27,29]. O objetivo foi aumentar a atividade e a compreensão do mecanismo pelo qual a RRO é conduzida, o que ainda está para ser totalmente demonstrado. Ainda é pouco conhecido como o oxigênio interage com o óxido de manganês, durante a seqüência de reações envolvidas na redução de oxigênio. Cao e co-autores [26] observaram que a atividade catalítica depende da reatividade do óxido, que por sua vez depende do arranjo cristalino. Desta forma, foi proposto que a atividade para a redução de oxigênio é relacionada com a atividade redox do óxido de manganês. Esta atividade é dependente do arranjo cristalino do óxido, com correntes de redução do mesmo seguindo a seqüência:

$\beta\text{-MnO}_2 < \lambda\text{-MnO}_2 < \gamma\text{-MnO}_2 < \alpha\text{-MnO}_2 \approx \delta\text{-MnO}_2$. As pronunciadas diferenças observadas entre as atividades eletrocatalíticas de espécies MnO_2 com diferentes arranjos cristalográficos pode ser uma consequência das diferentes orientações na adsorção do oxigênio molecular nas diferentes fases. Neste caso, estruturas que possuem arranjos onde a distância entre os sítios ativos seja próxima da distância O-O (~0,12 nm), devem facilitar a adsorção da molécula de O_2 . Além disso, o O_2 adsorvido pode ser acomodado na forma “ponte”. Uma vez que esse tipo de adsorção favorece a quebra da ligação O-O, o mecanismo via 4 elétrons é esperado. Assim, materiais que apresentam distância entre sítios ativos próxima da distância O-O, devem ser mais ativos para a RRO.

Além disso, como o estágio inicial da redução de oxigênio em óxidos de manganês envolve a redução de MnO_2 para MnOOH , a força ou distância de ligação Mn-O nos diferentes arranjos cristalográficos deve influenciar diretamente na redução para Mn(III). Neste caso, a redução é desfavorável em arranjos cristalinos com curtas ou fortes ligações Mn-O, portanto, devem possuir baixa atividade catalítica para a RRO. Neste sentido, alta atividade catalítica foi obtida para óxidos de manganês amorfos, o que foi atribuída à alta concentração de defeitos na rede da sua estrutura, com distância de sítios ativos próxima da distância O-O. [30].

1.2.2 RRO em Eletrocatalisadores a base de Ag e Au

Em prata e em ouro, a RRO deve se proceder com a adsorção do O₂ na superfície do metal [31]. Nestes casos, a molécula de O₂ se adsorve na superfície dos sítios ativos de Ag, seguindo uma das três formas propostas, acompanhada da quebra da ligação O-O e formação de ligação O-H. Portanto, a força de adsorção dos oxigênios da molécula deve reger a atividade catalítica. A reatividade dos metais pode ser racionalizada em termos da posição do centro de energia da banda d, ε_d [32,33]. Seu valor é a média ponderada em energia dos elétrons da banda d em relação ao nível de Fermi, ε_F . Quanto maior a densidade de estados eletrônicos ocupados do metal próximo ao nível de Fermi, mais próximo é o ε_d do ε_F , ou seja, mais próxima de zero. Quando o ε_d é próximo do nível de Fermi, estados anti-ligantes aparecem acima deste nível. Como os orbitais ou estados anti-ligantes estão acima do nível de Fermi, eles estão vazios, e a ligação com adsorbatos torna-se mais forte. Ligações fracas ocorrem se o centro de energia é afastado do nível de Fermi, gerando orbitais anti-ligantes abaixo deste nível e, portanto, ocupados.

Entretanto, metais como Cu, Ag e Au possuem banda d preenchida e, portanto, tem uma contribuição desprezível para a ligação com o adsorbato a partir da formação de orbitais anti-ligantes [34]. Assim, a força de adsorção nesses metais deve levar em conta a magnitude da sobreposição de orbitais na formação do adsorbato e o princípio de Pauli. Desta forma, quanto maior a sobreposição, maior a repulsão e, portanto, menor a força de adsorção. Para o mesmo adsorbato, como o oxigênio, a força de adsorção depende somente da extensão dos orbitais d. Conseqüentemente, como Au é 5d e Ag é 4d, tem-se maior repulsão para Au-O e, assim, menor força de adsorção, quando comparado com Ag-O. Como a força de adsorção de oxigênio é fraca em Au, tem-se dificuldade na quebra da ligação O-O, levando a RRO por um

caminho via 2 elétrons. Para a Ag, tem-se maior força de adsorção de oxigênio e a maior probabilidade de quebra da ligação O-O, conduzindo a reação pela via de 4 elétrons.

A força de adsorção de oxigênio em Ag é mais fraca do que em Pt. Dessa forma, se a Pt apresenta uma força de adsorção de oxigênio próximo do balanço ótimo para a quebra O-O e formação O-H, como descrito acima na *seção 1.2* [16], então pode-se prever que Ag é menos ativa que Pt para a redução de O₂ justamente porque a quebra da ligação O-O neste catalisador é mais difícil. Neste sentido, a reatividade da Ag deve ser aumentada para produzir interações Ag-O mais fortes, conduzindo a uma mais fácil quebra da ligação O-O e, então, aumentando a cinética da RRO.

Até o presente momento, poucos trabalhos foram realizados com o objetivo de aumentar a reatividade da Ag para a modificação de sua atividade eletrocatalítica para a RRO [35,36,37]. Cálculos por DFT têm mostrado que o aumento da força da ligação Ag-O pode ser conseguido por meio da interação eletrônica dos átomos de Ag com átomos de Pd, Pt e Au. Assim, eletrocatalisadores formados por Ag com esses metais resultariam em um aumento da atividade da Ag para a RRO.

1.3 Objetivos

Diante deste quadro, foram definidos os seguintes objetivos para o presente trabalho:

(A) Estudar a atividade eletrocatalítica e avançar na compreensão do mecanismo da RRO em nanopartículas formadas por:

A.1. Óxidos de metais de transição de manganês, cobalto e níquel;

A.2. Combinações entre estes óxidos formando óxidos mistos e estrutura do tipo *espinel*;

(B) Estudar a atividade para a RRO de nanopartículas formadas por Ag/C, Au/C e Ag₃M/C (M=Au, Pt, Pd e Cu);

A meta foi elucidar a relação entre a atividade e estabilidade frente à ciclagem de potencial e frente à RRO, com a estrutura e composição das nanopartículas eletrocatalisadoras. A interpretação dos resultados obtidos será efetuada com base no mecanismo reacional global e o tratamento dos dados será feito tendo-se como ponto de partida as bases conceituais e o formalismo já desenvolvidos em trabalhos prévios.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 *Preparação dos óxidos de manganês, cobalto e níquel.*

Os eletrocatalisadores (representados genericamente por MnO_x/C , CoO_x/C e NiO_x/C) foram compostos por óxidos de metais de transição, nanoestruturados e suportados sobre pó de carbono (Vulcan XC-72R), com 20% em massa do metal em carbono. Os nitratos foram solubilizados em uma suspensão aquosa de carbono Vulcan, previamente mantida em ultrassom por 20 min, seguida por evaporação da água sob aquecimento com agitação magnética. Após a impregnação dos nitratos no pó de carbono, o material resultante foi submetido à decomposição térmica a 220 °C, por uma hora, em atmosfera oxidante (ar) [38,39,40, 41]. Os óxidos mistos, representados genericamente por CoMnO_x/C , NiMnO_x/C e o óxido do tipo espinel, $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ [42,43,44], também foram sintetizados por decomposição térmica, com a exceção de que, os nitratos foram dissolvidos juntamente durante a etapa de dissolução em uma suspensão aquosa de carbono Vulcan.

2.2 *Preparação dos eletrocatalisadores de Ag/C, Au/C e Ag₃M/C (M=Pd, Pt, Cu e Au)*

As nanopartículas metálicas de Ag, Au e as partículas bimetálicas de Ag, tais como AgPd, AgPt, AgCu e AgAu suportadas sobre pó de carbono (Vulcan XC-72R, 20 - 30 nm), foram formadas por 20% em massa dos metais sobre carbono e 3:1 em átomos, representadas

genericamente por Ag₃M/C. A síntese foi feita por redução química dos precursores AgNO₃, PdCl₂, H₂PtCl₆ e HAuCl₄, na presença de citrato de sódio, utilizando-se NaBH₄ em solução alcalina. Nesta síntese, os precursores metálicos foram dissolvidos em uma solução aquosa previamente preparada de citrato de sódio. O citrato serviu como agente estabilizante, que impede ou limita o crescimento das nanopartículas. Uma solução alcalina de NaBH₄ foi rapidamente adicionada, levando à redução dos íons e formando as nanopartículas metálicas em suspensão. Em seguida, foi adicionada uma suspensão de pó de carbono em uma mistura de isopropanol/água (3:1 em volume), previamente preparada em ultrassom por 15 min, para o ancoramento das nanopartículas metálicas em suspensão. Após, a suspensão de nanopartículas foi filtrada a vácuo e mantida em estufa a 80 °C por 24h. Todas as etapas durante a síntese foram conduzidas em temperatura ambiente (~25 °C). Em diversos casos, para comparação, foram introduzidos os resultados obtidos em nanopartículas de Pt/C e Pd/C, sendo estes obtidos comercialmente da E-TEK Inc.

2.3 Caracterização dos Eletrocatalisadores

2.3.1 Difractometria de Raios X

As estruturas e/ou fases cristalinas, parâmetros de rede e o tamanho médio dos cristalitos para os diferentes eletrocatalisadores foram estimados por Difractometria de Raios X (XRD – *X-Ray Diffraction*), utilizando-se um difratrômetro RIGAKU modelo ULTIMA IV, (radiação K_α do Cu). Para os materiais bimetálicos formados a base de Ag, os parâmetros de

rede (a) foram calculados pelo método dos mínimos quadrados [45]. Os tamanhos médios dos cristalitos foram estimados utilizando-se o pico referente à face (111) da Ag, usando a equação de Scherrer [46]:

$$D = k\lambda/B\cos\theta \quad (25)$$

onde D é a média do tamanho de partícula em Å, k é um coeficiente igual a 0.9, assumindo-se as partículas de forma esférica [22] λ o comprimento de onda do raio X usado (1,5406 Å), B a largura do pico de difração à meia altura (em radianos) e θ o ângulo da posição de seu máximo [47].

2.3.2 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

Para o caso das partículas dos óxidos de manganês, como as medidas eletroquímicas evidenciaram diversos processos de oxidação/redução, a análise da natureza das espécies envolvidas foi investigada por XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) *in situ*, na borda K Mn (6540 eV). A borda K do espectro de XANES para metais de transição 3d envolve promoções sucessivas de elétrons do orbital 1s para as bandas de valência, altos estados de energia de ligação e para o contínuo. Em ambientes centrossimétricos, a menor energia de transição envolvendo excitações 1s – 3d é proibida por simetria. Entretanto, em baixas simetrias, a hibridização ou combinação de orbitais d-p permite um ganho em intensidade dessa transição, originando a pré-borda de absorção. Em energias acima da excitação 1s – 3d, a absorção principal ocorre, a qual pode incluir transições para mais altos

estados de energia de ligação como $1s - 4p$ e $1s - np$. Para os óxidos metálicos (Mn) aqui considerados, a mais alta intensidade de transição observada corresponde à transição $1s - 4p$ e a menor intensidade de transição corresponde à $1s - 3d$, que é proibida por simetria e cuja intensidade depende da valência/estado de oxidação do Mn e/ou grau de hibridização d-p [48,49].

Os eletrodos de trabalho para as medidas de XAS foram formados pelo material electrocatalisador aglutinado com Teflon (ca. 5 wt. %) e contendo $10 \text{ mg}_{\text{MnO}_x} \text{ cm}^{-2}$. As medidas foram feitas em vários potenciais do eletrodo de trabalho, em uma célula espectro-eletróquímica [50] tendo como referência o eletrodo de Hg/HgO, KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. O contra eletrodo foi formado por uma tela de platina, cortada no centro para permitir a livre passagem do feixe de Raios X. Todos os experimentos foram conduzidos na linha XAFS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A análise dos dados foi feita de acordo com os procedimentos descritos em detalhes na literatura [51,52].

2.4 Experimentos Eletroquímicos

Os eletrodos de trabalho foram compostos pelos electrocatalisadores depositados fisicamente sobre um disco de carbono vítreo, em um eletrodo de disco rotatório, na forma de uma camada ultrafina (1-2 μm). Para a preparação da camada [53,54], para cada electrocatalisador, uma suspensão aquosa do material foi produzida por dispersão em ultrassom. Uma alíquota desta suspensão foi pipetada e colocada sobre a superfície do substrato de carbono vítreo, seguida pela evaporação do solvente em baixo vácuo em um dessecador. Depois disso, uma alíquota de uma solução de Nafion (0,005 wt.% em

isopropanol/água) foi colocada sobre a camada catalítica, para a fixação do material electrocatalisador, sendo também seguida por evaporação do solvente em dessecador. Uma célula electroquímica convencional com três eletrodos foi utilizada nos experimentos electroquímicos. O contra-eletrodo foi formado por uma tela de platina de alta área (platinizada). O eletrólito foi formado por uma solução de KOH 1,0 mol L⁻¹ e, como eletrodo de referência, foi utilizado o de Hg/HgO/OH⁻ (no mesmo eletrólito), cujo potencial é deslocado de 0,926 V em relação ao reversível de hidrogênio. Em todos os casos, foi utilizada água destilada e purificada em um sistema Milli-Q (Millipore). O eletrólito foi saturado com N₂ ou O₂ de alta pureza, dependendo do experimento. Em todos os casos, voltametria cíclica foi utilizada para avaliar a área electroquimicamente ativa e a reatividade electroquímica dos electrocatalisadores. Curvas de polarização de estado estacionário foram obtidas em eletrodo de disco rotatório, em várias velocidades de rotação do eletrodo, obtidas a 1,0 mV s⁻¹ no modo potenciostático, usando um potenciostato AUTOLAB (PGSTAT30). Todos os experimentos foram realizados em temperatura controlada de 25 ± 1 °C.

Para os experimentos de Difractometria de Raios X, após a polarização do eletrodo, as nanopartículas metálicas foram depositadas fisicamente em uma placa de ouro e fixadas por depósito de Nafion (0,005 wt.% em isopropanol/água). Os eletrodos de trabalho foram polarizados em diferentes potenciais electroquímicos e, em seguida, as nanopartículas foram removidas em isopropanol com auxílio de um ultrassom. O isopropanol foi evaporado em temperatura ambiente e o pó catalisador foi submetido à análise por XRD.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização dos Óxidos Metálicos

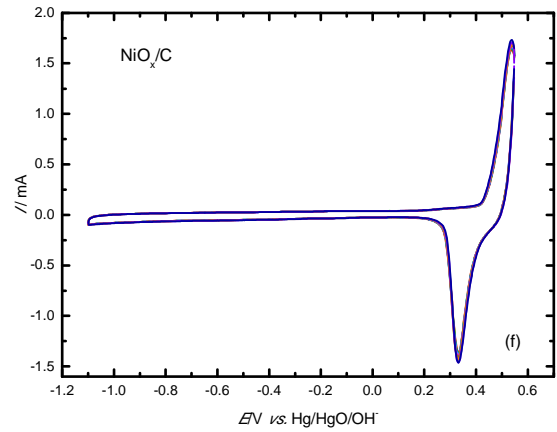
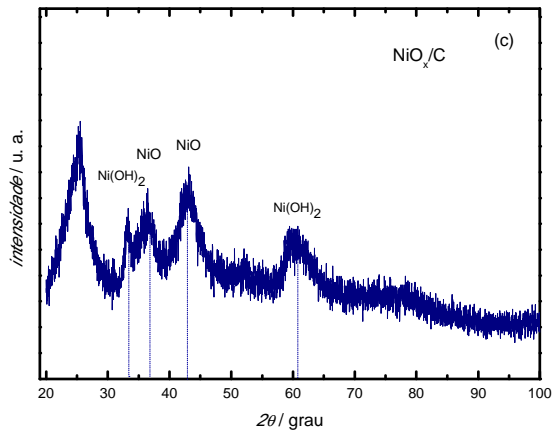
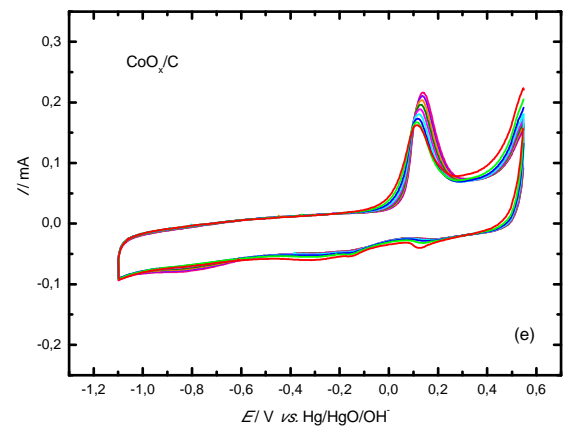
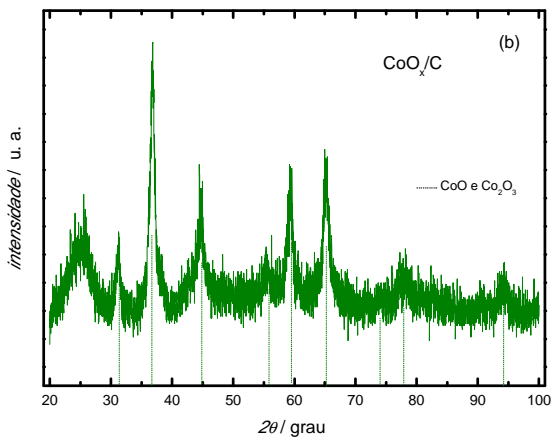
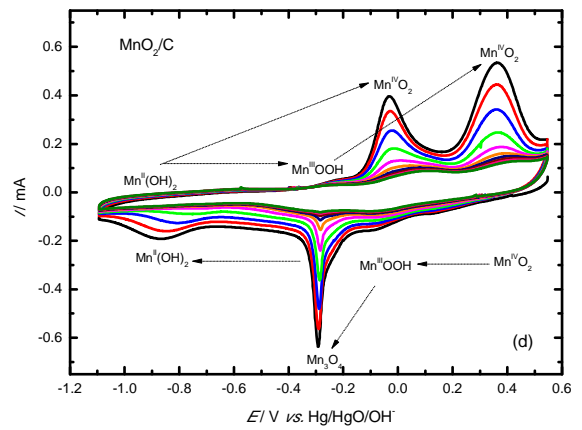
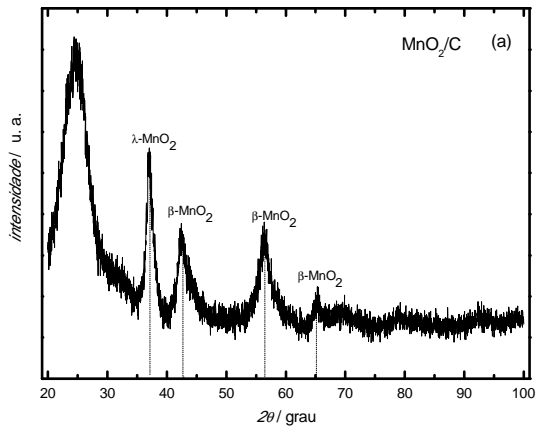
A Figura 3 (a-c) apresenta os difratogramas para os óxidos de metais de transição de Mn, Ni e Co, sintetizados no laboratório. Para o óxido de manganês, o espectro evidência uma fase majoritária de β -MnO₂ e λ -MnO₂. Este resultado está de acordo com trabalhos prévios [38,55], nos quais a síntese por decomposição térmica do nitrato de manganês em atmosfera oxidante converteu o precursor para β -MnO₂ em temperaturas próximas de 200°C. No caso de óxido de cobalto, os resultados indicam que a fase abundante foi formada por um óxido misto de CoO e Co₂O₃, ou seja, com Co(II) e Co(III). Para o óxido de níquel o difratograma de XRD mostrou a presença da fase Ni(OH)₂. Com o objetivo de se determinar o tamanho médio dos cristalitos das nanopartículas eletrocatalisadoras, utilizou-se a equação de Scherrer [38], assumindo que as nanopartículas têm formato esférico, sendo que os resultados estão apresentados na Tabela 1. Observam-se diferentes tamanhos de cristalito, sendo próximos de 2, 5 e 10 nm para os óxidos de níquel, manganês e cobalto, respectivamente.

O comportamento eletroquímico desses três óxidos metálicos foi investigado por experimentos de voltametria cíclica e os resultados estão apresentados na Figura 3 (d-f). O voltamograma para o óxido de cobalto mostra somente um pico de oxidação e uma região ampla em potencial para a redução. Possivelmente, estas regiões estão associadas com processos de conversão entre Co(II) e Co(III). Para o óxido de níquel, o perfil voltamétrico foi muito semelhante ao obtido para Ni *bulk* em eletrólito alcalino, como apresentado em

trabalhos anteriores [56], onde os picos entre 0,3 e 0,6 V foram relacionados com a transformação entre as espécies Ni(OH)₂ e Ni(OOH). O voltamograma obtido para o óxido de manganês, por outro lado, apresenta diversos picos de oxido-redução. Uma vez que esse material apresentou um perfil bem mais complexo do que os outros dois óxidos, foram conduzidos experimentos de XAS *in situ*, na região de XANES, para auxiliar na compreensão dos processos em cada região do voltamograma. A Figura 3 ilustra os espectros obtidos em diferentes potenciais do eletrodo. Para comparação, também estão mostrados os espectros de três diferentes óxidos padrão MnO (Mn(II)), MnOOH (Mn(III)) e MnO₂ (Mn(IV)). A Figura 3(h) mostra os espectros obtidos durante a varredura de altos para baixos valores de potencial. Nota-se um significativo deslocamento do pico principal de absorção de Raios X para menores valores de energia. A comparação com os espectros dos óxidos padrão mostra que se tem a redução do Mn(IV) para Mn(III), seguida pela redução para Mn(II). Por outro lado, para os espectros obtidos durante a varredura para altos valores de potencial, nota-se que as espécies de Mn(III) e Mn(IV) se formam somente em potenciais maiores em relação aos obtidos durante a varredura catódica. Também, o espectro indica a formação majoritária de Mn(IV) que só acontece próximo de 0,254 mV. Abaixo, estão apresentadas as possíveis reações envolvidas na região de potenciais estudada. A associação com o voltamograma está indicada na própria Figura 3(d).



Resultados e Discussões



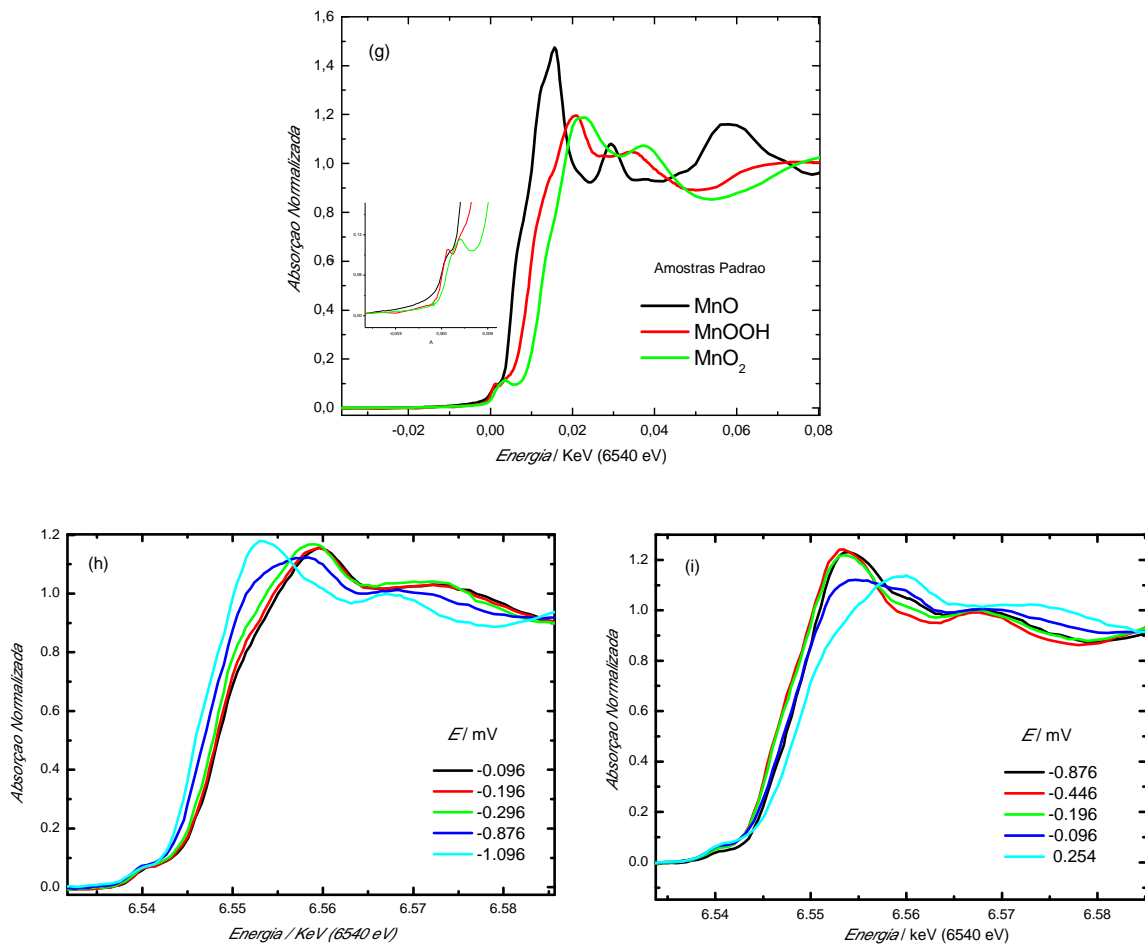


Figura 3: Perfis de XRD (a-c), voltamogramas cíclicos em 1,0 mol L⁻¹ de KOH a 10m Vs⁻¹ a 25 °C (d-f) para os óxidos de metais de transição de Mn, Ni e Co e espectros de XANES *in situ* (g-i) obtidos em diferentes potenciais do eletrodo, comparados com os espectros de diferentes padrões de óxidos de manganês (g).

Tabela 1: Fases majoritárias e tamanhos médio de cristalito para os diferentes óxidos sintetizados.

Eletrocatalisador	Fase Majoritária	Tamanho médio do Cristalito (nm)
NiO_x/C	NiO e $Ni(OH)_2$	2,11
CoO_x/C	CoO e Co_2O_3	9,78
MnO_2/C	β - MnO_2 e λ - MnO_2	4,94
$MnCo_2O_4/C$	$MnCo_2O_4$	6,20
$CoMnO_x/C$	Co_3O_4 e λ - MnO_2	5,68
$NiMnO_x/C$	$NiMnO_3$	3,36

Os resultados apresentados na Figura 3 (g-i) evidenciaram a ocorrência de diversos processos envolvendo transformações entre Mn (II), Mn(III) e Mn(IV). Entretanto, a contínua ciclagem do eletrodo na mesma região de potenciais levou a um decréscimo acentuado nos

picos das correntes pseudo-faradaicas, como indicado na Figura 4 (a). Como se pode observar, as correntes de todos os picos sofrem um significativo decréscimo, indicando a formação de uma espécie eletroquimicamente irreversível e/ou dissolução do manganês na forma de íons solúveis. Com o objetivo de identificar uma possível espécie irreversível, o óxido de manganês foi recolhido e submetido a experimentos de Difractometria de Raios X, após polarização em diferentes potenciais depois de mais de 30 ciclos a 10 mVs^{-1} , no mesmo intervalo utilizado nas medidas voltamétricas. Analisando-se os resultados mostrados na Figura 4 (b), observa-se que, após longos tempos de polarização em potenciais abaixo de $-0,42 \text{ V}$, ou ciclagem em todo o intervalo de potenciais, tem-se a conversão quase total do MnO_2 para Mn_3O_4 (*Hausmanite*). De acordo com trabalhos prévios [57] a formação da fase Mn_3O_4 se dá ao longo da redução do Mn(IV), seguindo as reações:



Segundo o trabalho citado na referência 57, a espécie Mn_3O_4 não pode ser oxidada eletroquimicamente de volta para MnO_2 . Este óxido misto deve ser reduzido para Mn(II) e, depois, com a reversão do potencial pode ser oxidada diretamente para Mn(IV). Entretanto, neste presente trabalho, observou-se que, mesmo polarizando-se o eletrodo em potenciais baixos, para a conversão para Mn(II), a posterior voltametria mostra a recuperação somente parcial do perfil voltamétrico original. Isso indica que nem toda a fase Mn_3O_4 está sendo reduzida para Mn(II) ou que há contribuição significativa de dissolução e perda do manganês na forma de HMnO_2^- [50].

Assim, com o objetivo de impedir a formação da fase Mn_3O_4 , foram sintetizados materiais com adição de níquel e cobalto (5 wt.%) no óxido de manganês. Os resultados

voltamétricos e as medidas de XRD, antes e após o experimento de voltametria, estão apresentados na Figura 4 (a) e 4 (c-d) respectivamente. Pode-se observar através dos voltamogramas cíclicos que, para o material de CoMnO_x/C , que possui como fases mais abundantes Co_3O_4 e $\lambda\text{-MnO}_2$, ocorre uma significativa diminuição ou instabilidade nas correntes pseudo-faradaicas em função do número de ciclos voltamétricos [2]. O perfil voltamétrico mostrou-se semelhante ao obtido para MnO_2/C , mas com a diminuição dos picos em função da formação da fase CoMn_2O_4 determinadas através de Difractometria de Raios X após várias ciclagens do eletrodo. Já para o catalisador formado por NiMnO_x/C cujo NiMnO_3/C encontra-se como fase mais abundante, os resultados de XRD na Fig. 2(b) não mostraram modificações significativas na posição ou magnitude dos picos de difração após a ciclagem eletroquímica. As curvas de voltametria cíclica, mostradas na Figura 1 (a), também indicaram certa instabilidade, mas mostraram-se mais estáveis em relação às curvas para MnO_x e CoMnO_x . Possivelmente, para o material de NiMnO_x/C tem-se a inserção de Ni em certa extensão, o que minimiza ou desacelera a formação da fase Mn_3O_4 .

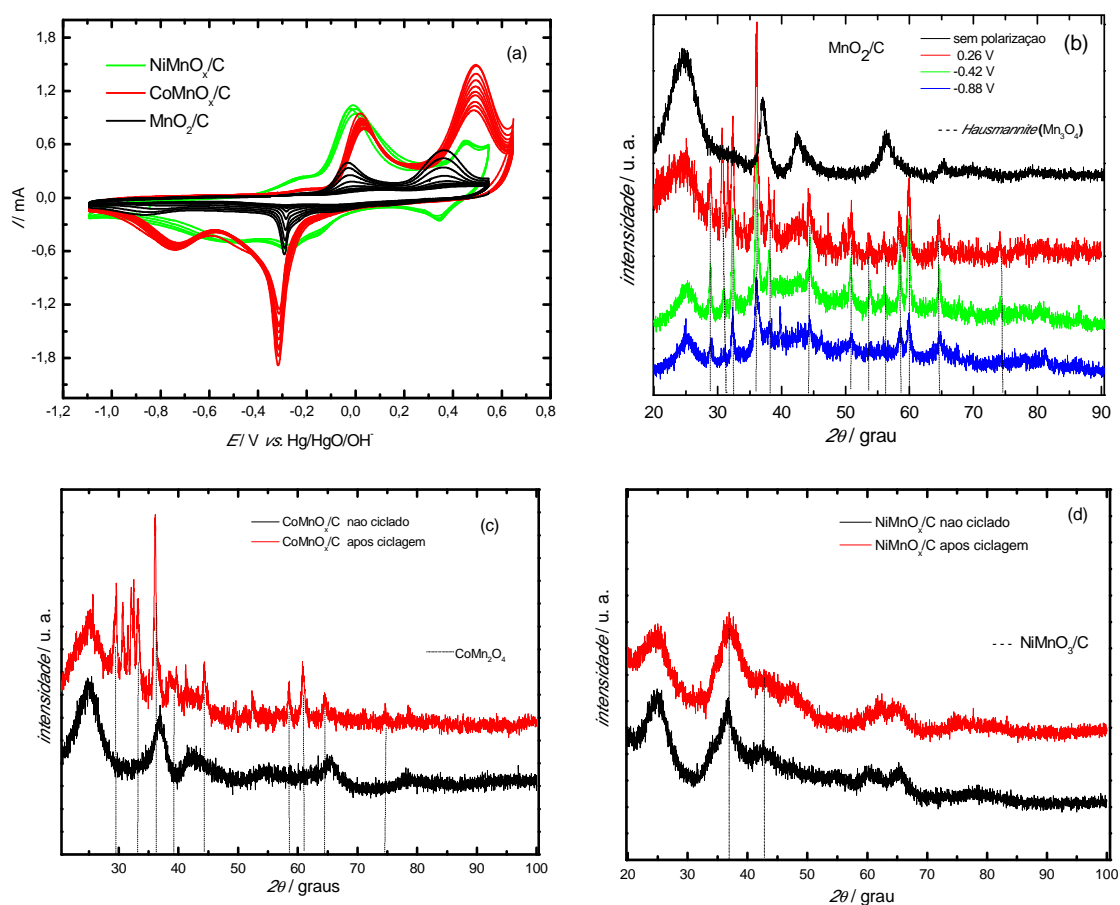


Figura 4: (a) Voltamogramas cíclicos para o electrocatalisador de MnO_2/C e com adição de níquel e cobalto, conforme indicado na figura; (b) Difractometria de Raios X do MnO_2/C após polarização em diferentes potenciais; (c,d) Difractometria de Raios X antes e após ciclagem para CoMnO_x/C (c) e para NiMnO_x/C (d).

A Figura 5(a,b) e 5(c) mostram os resultados de Difractometria de Raios X e voltametria cíclica respectivamente, obtidos para o electrocatalisador formado pelo espinel de $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$. O espectro de difração obtido para o material como sintetizado (curva em preto) indica a presença de uma fase pura de MnCo_2O_4 [58]. As curvas de voltametria cíclica indicam uma surpreendente estabilidade ou reversibilidade das transformações electroquímicas envolvidas. Observa-se, também, que o perfil voltamétrico é semelhante ao obtido para o electrocatalisador de CoO_x/C , o que deve estar associado com a maior quantidade de cobalto em relação à de manganês. Assim, possivelmente, o pico em 0,2 V está associado com a oxidação do Co(II) para Co(III) e os picos ou correntes catódicas entre -0,2 e -0,9 V estão associadas com a transformação do Co(III) para Co(II) . O pico catódico entre 0,2 e 0,1 deve

ser atribuído ao fenômeno de inserção de hidrogênio durante a redução do Co(III). Além disso, como não foram observados picos voltamétricos para a fase MnO_2 , conclui-se que o manganês está inserido na estrutura do espinel em toda a faixa de potencial, sem a ocorrência de fenômenos de segregação. Os espectros de XRD obtidos após a polarização do material espinélico, em diferentes potenciais, estão apresentados na Figura 5 (b). Nota-se que não se tem uma alteração significativa da fase do espinel em função da polarização em diferentes potenciais. Dessa forma, a redução do número de oxidação dos metais envolvidos, durante excursões para potenciais baixos, não leva a uma modificação significativa da fase do óxido, o que deve ser a causa da alta estabilidade frente à ciclagem potenciodinâmica, como mostrado na Figura 5 (c).

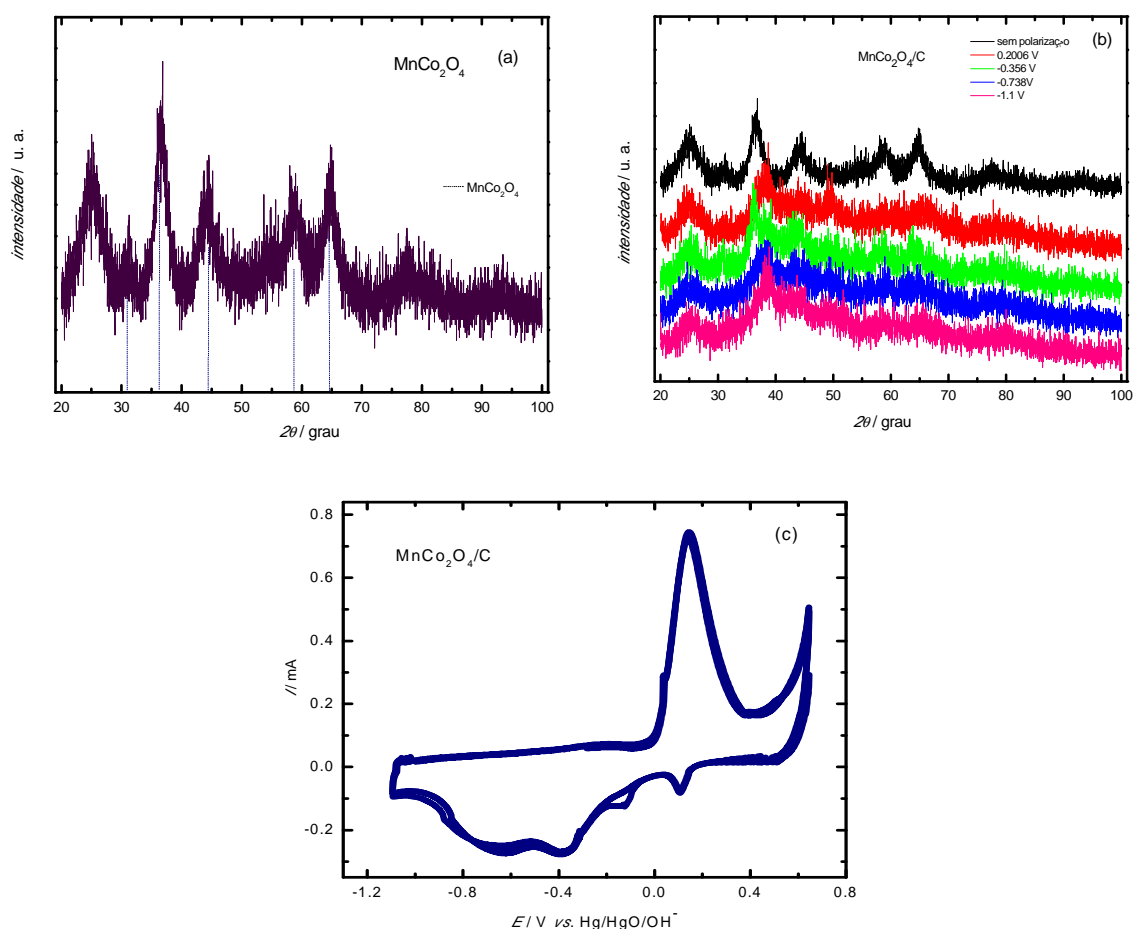


Figura 5: Difratometria de Raios X para o material de $\text{CoMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ como sintetizado (a) e após ser polarizado em diferentes potenciais (b). Voltamogramas cíclicos obtidos para $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH a 10 mV s^{-1} a 25°C (c).

3.2. Experimentos Eletroquímicos

As curvas de polarização em várias velocidades de rotação obtidas para a RRO para os electrocatalisadores de óxidos de metais de transição investigados estão apresentadas na Figura 6. O aumento esperado da densidade de corrente limite no disco com o aumento da velocidade de rotação é observado, devido ao aumento do transporte de massa do reagente $O_{2(g)}$, para a superfície do eletrodo (diminuição da camada de difusão de Nernst). É notado que a densidade da corrente limite difusional, para um dado valor de velocidade de rotação, assume diferentes magnitudes para os diferentes óxidos de metais de transição. Isso indica que o número de elétrons envolvidos para a RRO muda de um óxido para outro.

Para tornar essa 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 de 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 com [24]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_{dl}} = -\frac{1}{nFkC^{b_{O_2}}} - \frac{1}{0.62nFD^{3/2}_{O_2}v^{-1/6}C^{b_{O_2}}\omega^{1/2}} \quad (31)$$

onde, j_k e j_{dl} são a corrente cinética e a corrente limite difusional, F é a constante de Faraday; k é a constante de velocidade para a transferência do primeiro elétron no mecanismo da redução do O_2 , que é considerada a etapa determinante de velocidade; D_{O_2} é o Coeficiente de difusão do oxigênio, ω é a velocidade de rotação em rpm, e $C^{b_{O_2}}$ é referente a solubilidade do oxigênio no eletrólito. A estimativa de n foi feita assumindo-se a curva de Koutecky-

Levich para 20% Pt/C obtida nas mesmas condições como referência e considerando $n = 4$ para as condições de altos sobrepotenciais e baixas velocidades de rotação [59].

As curvas de Koutecky-Levich estão apresentadas na Figura 7. Essas curvas são comparadas com as curvas obtidas para 20% Pt/C ($n = 4,0$), obtidas em um potencial da região de controle misto (-0,1 V). Para todos os eletrocatalisadores, notam-se duas regiões lineares, com inclinações indicando o número de elétrons tendendo a 4,0 em baixas velocidades de rotação e tendendo a 2,0 em altas velocidades de rotação. A mudança da inclinação das curvas de Koutecky-Levich foi publicada por Vago e Calvo [60] para a redução de O_2 em óxidos de ferro. De acordo com os resultados obtidos no presente trabalho, propõe-se que a RRO nesses materiais segue o mecanismo de 2 elétrons:



Assim, em baixas velocidades de rotação, tem-se maior probabilidade da re-adsorção dos íons peróxidos formados e, portanto, esta reação é seguida pela redução destes íons, com a transferência de mais dois elétrons (Equação 35):



ou por uma reação de desproporcionamento do HO_2^- :



o que pode resultar em um processo total de 4 elétrons por molécula de O_2 quando as espécies HO_2^- são totalmente desproporcionadas, o que é favorecido para baixas velocidades de

rotação. Deve ser enfatizado que o processo de desproporcionamento deve envolver dois passos de oxi-redução, ocorrendo por colisão de duas espécies de HO_2^- em sítios catalíticos vizinhos:



onde a reação (35) é justamente o oposto da reação (32). Então, a predominância do processo de 2 elétrons em altas velocidade de rotação pode ser atribuída ao fato de que, nesta condição, a probabilidade de re-adsorção é diminuída. Portanto, o processo global envolvendo 4 elétrons deve ocorrer em condições onde se tenha alta probabilidade de re-adsorção dos íons peróxido, com transferência adicional de 2 elétrons, resultando em um processo total de 4 elétrons por molécula de O_2 . Quanto aos picos observados nas curvas de polarização, estes se devem ao fato das curvas não estarem em estados estacionários, tendo contribuição, portanto de processos faradaicos ocorrendo na superfície dos óxidos.

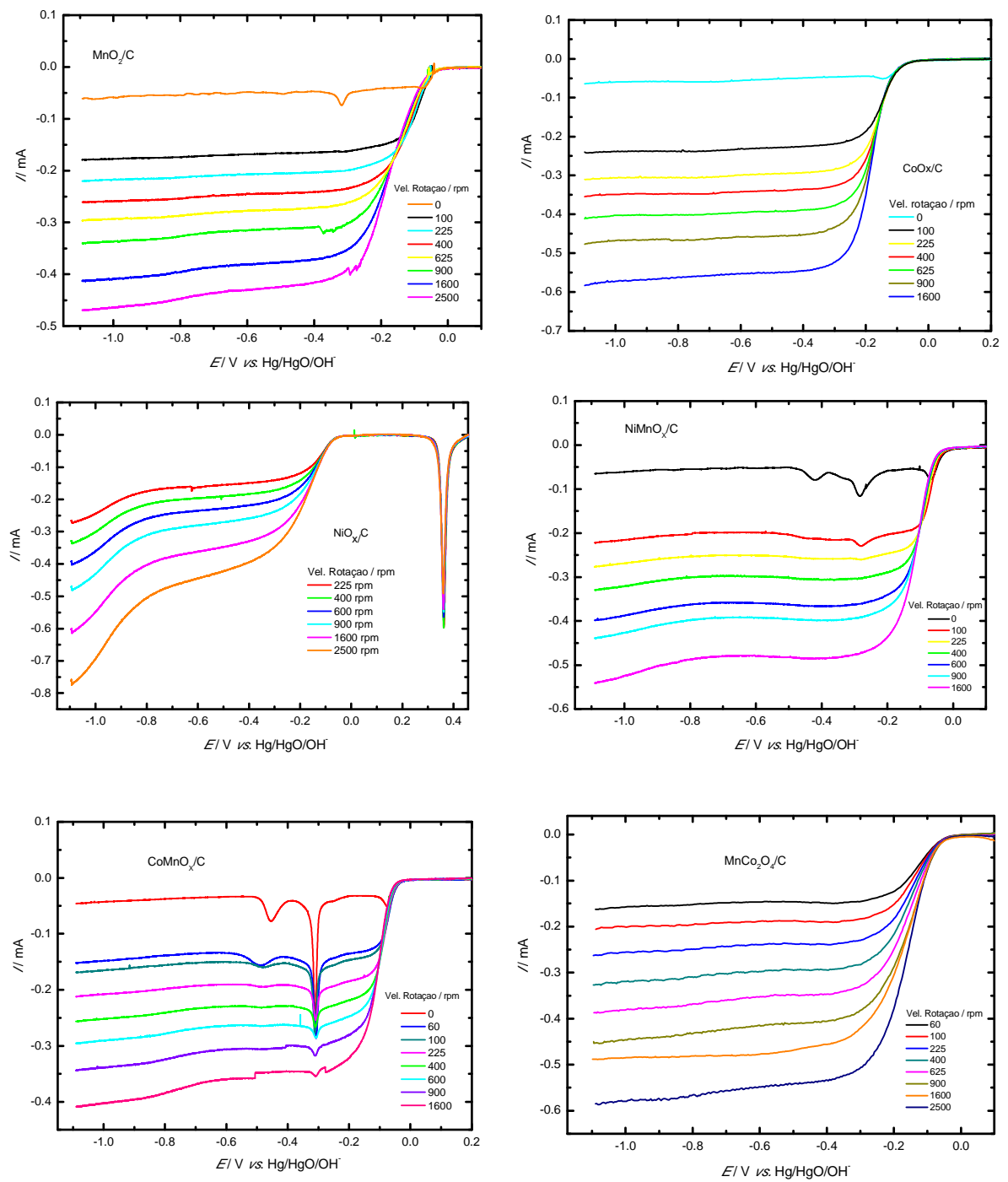


Figura 6: Curvas de polarização em várias velocidades de rotação do eletrodo obtidas para a RRO nos diferentes electrocatalisadores de óxidos de metais de transição investigados, em eletrólito de KOH 1,0 mol.L⁻¹ saturado com O₂ e velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹.

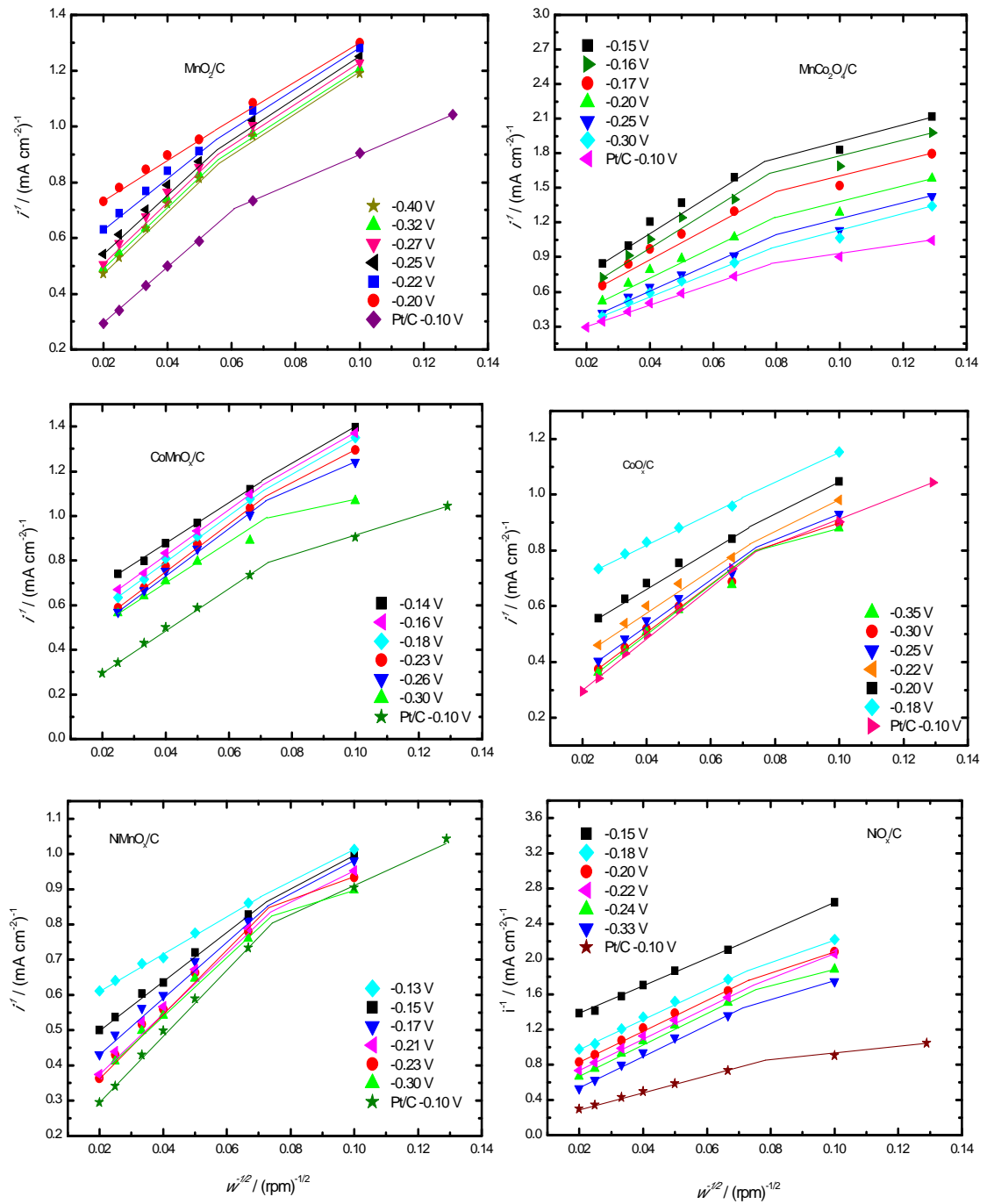


Figura 7: Curvas de Koutecky-Levich para a RRO nos diferentes electrocatalisadores de óxidos de metais de transição investigados, em eletrólito de KOH 1,0 mol.L⁻¹ saturado com O₂ para diversos potenciais e velocidades de rotação do eletrodo.

A comparação entre as atividades eletrocatalíticas dos óxidos para a RRO, realizada através de curvas de polarização e curvas de Tafel, obtidas a 1600 rpm, está apresentada nas Figuras 8 (a,b) e Figura 9, respectivamente. Como podem ser observados, os óxidos de metais de transição apresentam potenciais de meia-onda muito próximos (aproximadamente -0.05 V), sendo que a atividade para CoO_x mostrou-se ligeiramente menor. Os óxidos de MnO_x/C modificados com Co e Ni, incluindo-se o óxido de estrutura espinel de $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$, não apresentaram variação significativa do potencial de meia-onda quando comparados com os óxidos puros.

Os eletrocatalisadores de MnO_2/C , CoMnO_x/C , NiMnO_x/C e o espinel de $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ foram submetidos a testes de estabilidade, onde as curvas para a RRO foram registradas durante 30 ciclos, sendo os resultados apresentados na Figura 8 (c,d) (está apresentado somente a varredura de altos para baixos potenciais). Nota-se que, inicialmente, o material de $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ possui atividade ligeiramente inferior em relação aos demais eletrocatalisadores. No entanto, após trinta ciclos para a RRO, observa-se que os demais materiais perdem atividade, enquanto que o espinel mantém-se constante. Este fato deve estar relacionado com sua alta estabilidade frente à ciclagem em eletrólito alcalino, conforme evidenciado pelos experimentos de XRD.

A linearização produzida nas curvas de Tafel, apresentadas na Figura 9, torna mais evidente as diferenças entre as atividades dos eletrocatalisadores em baixos sobrepotenciais. Aqui, Pt/C também foi incluída como base de comparação. Nota-se que a atividade eletrocatalítica da RRO do espinel é maior do que a atividade do MnO_2/C , após os trinta ciclos para a RRO, mas menor do que a de Pt/C . De acordo com trabalhos prévios [26,29], a atividade eletrocatalítica de óxidos de transição está relacionada com a ocorrência de ciclos redox entre, por exemplo, espécies $\text{Mn(III)}/\text{Mn(IV)}$ ou $\text{Co(II)}/\text{Co(III)}$, onde se tem a redução das espécies com maior número de oxidação, com posterior transferência de um elétron para o

oxigênio. A alta atividade eletrocatalítica observada para $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$, possivelmente, está associada com a ocorrência do par redox Co(II)/Co(III) em maiores valores de potencial, em relação ao óxido de cobalto e ao óxido de manganês puros, devido à interação entre os átomos de Mn e Co no retículo do material espinélico. Este último resultado indica que o material espinélico de $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ é preferível para aplicações em dispositivos práticos devido à sua alta atividade eletrocatalítica para a RRO e pela sua estabilidade, conforme já discutido na seção de caracterização.

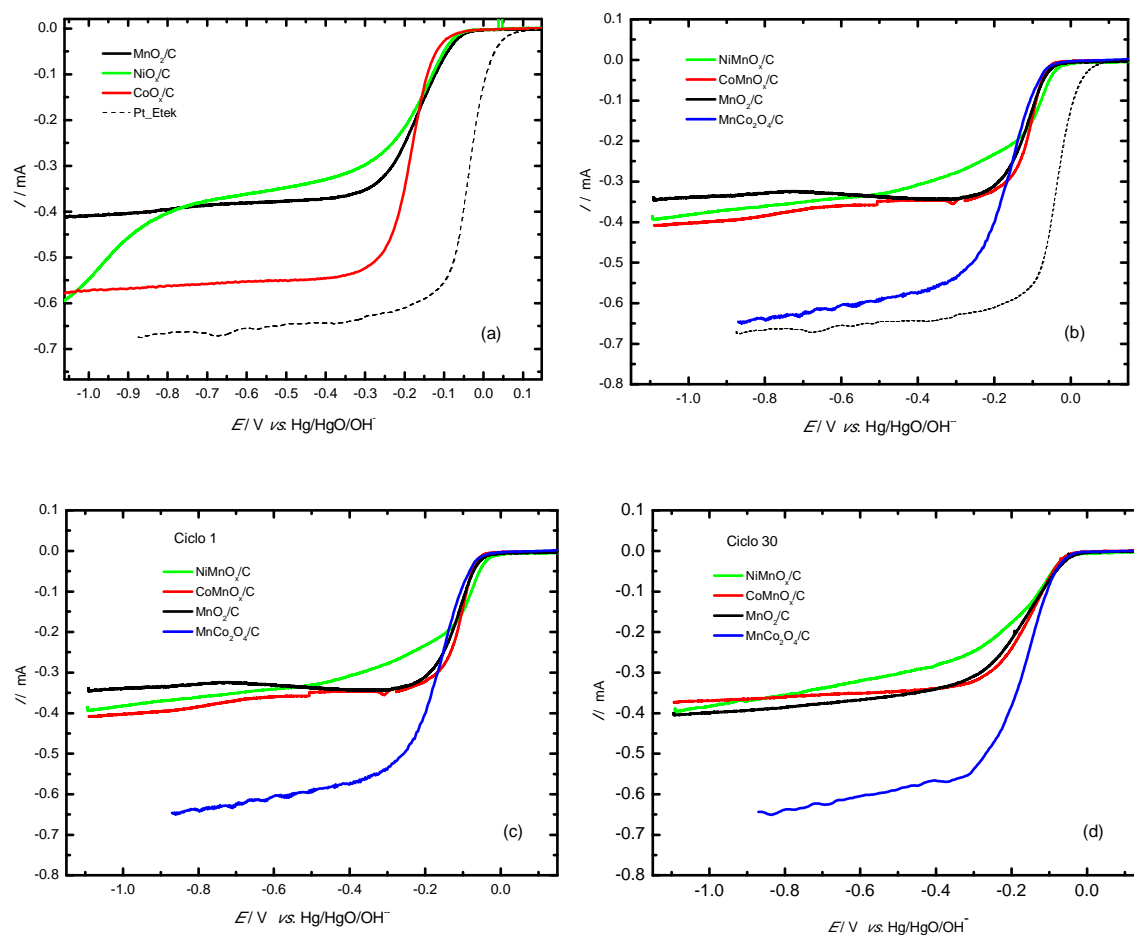


Figura 8: (a,b) comparação entre as atividades eletrocatalíticas, em relação a Pt/C. (c,d) Testes de estabilidade mostrando o primeiro (c) e o trigésimo ciclo (d) para a RRO nos diferentes óxidos de metais de transição. Eletrólito de $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $\omega = 1600 \text{ rpm}$ e velocidade de varredura de 1 mVs^{-1} .

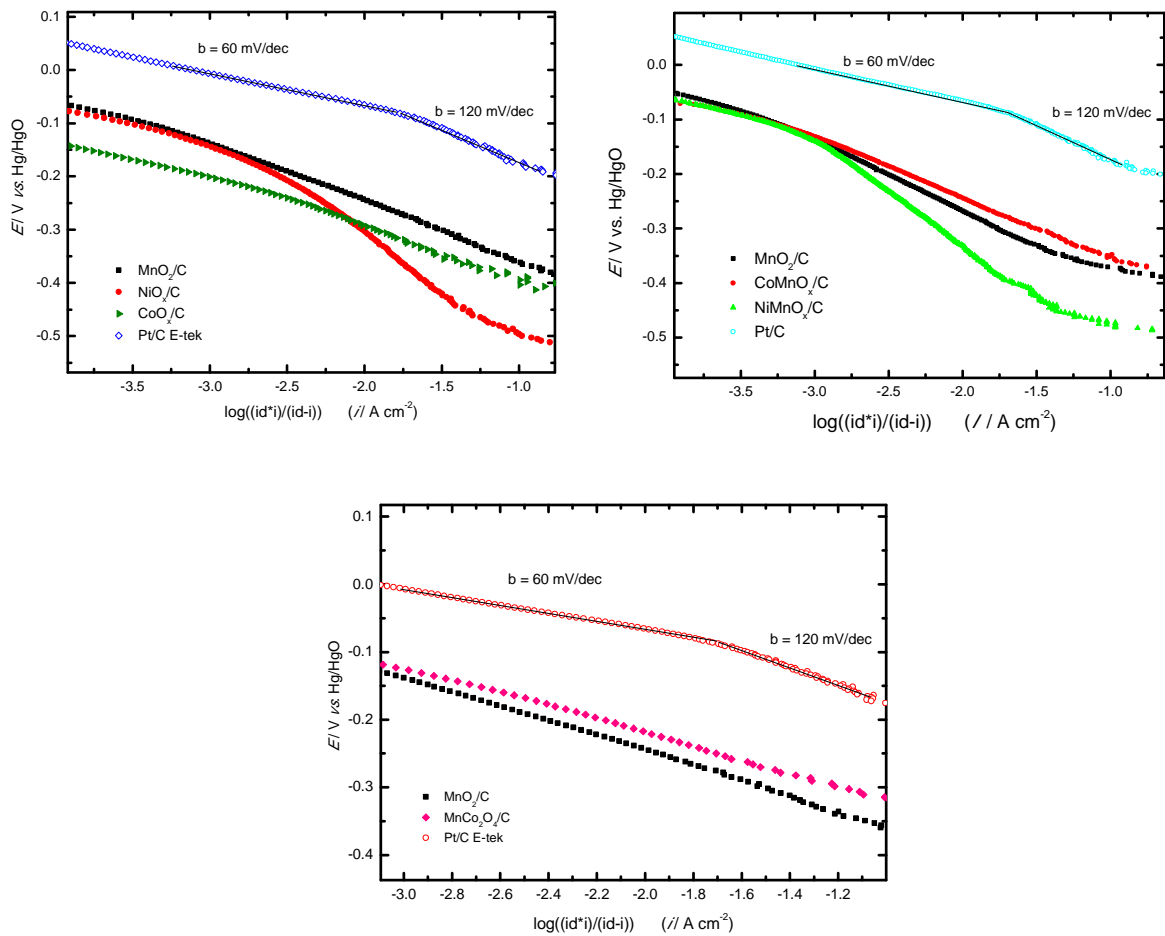


Figura 9: Curvas de Tafel para a RRO nos diferentes óxidos de metais de transição em eletrólito de KOH 1,0 mol L⁻¹ a 25 °C. Pt/C foi incluído para comparação. $\omega = 1600$ rpm.

3.3. *RRO em Ag/C, Au/C e em Ag₃M (M=Pd, Pt, Cu e Au)*

3.3.1. *Caracterização dos Eletrocatalisadores de Ag/C, Au/C e Ag₃M.*

A Figura 10 apresenta os perfis de XRD para Ag/C e para as nanopartículas de Ag₃M/C (M= Pt, Pd, Au e Cu), e a Figura 11 os espectros para Au/C e Pd/C, comparados com Ag/C. Os resultados indicam que todos os eletrocatalisadores apresentam estrutura cristalina cúbica de face centrada (fcc). As estimativas dos parâmetros de rede estão mostradas na Tabela 2. Nota-se que os parâmetros de rede para os materiais de Ag₃M/C não apresentaram alteração significativa em relação ao da nanopartícula de prata pura, o que indica a não formação de liga, mas sim partículas bimetálicas de Ag₃M/C. Com a finalidade de se determinar o tamanho médio dos cristalitos das nanopartículas, utilizou-se a equação de Scherrer [38], e os resultados estão apresentados na Tabela 2. Como podem ser observados, maiores tamanhos de cristalitos foram obtidos para Ag/C, Ag₃Pd/C e Ag₃Cu/C, variando entre 25 e 30 nm, o que concorda com trabalhos prévios, que mostraram a obtenção de grandes cristalitos para estes materiais, quando comparados com os obtidos para Pt/C [35,61]. Já para os materiais de Au/C, Ag₃Au/C e Ag₃Pt/C, os tamanhos variaram entre 5 e 10 nm, aproximadamente (Pt/C E-TEK possui tamanho de 2,8 nm).

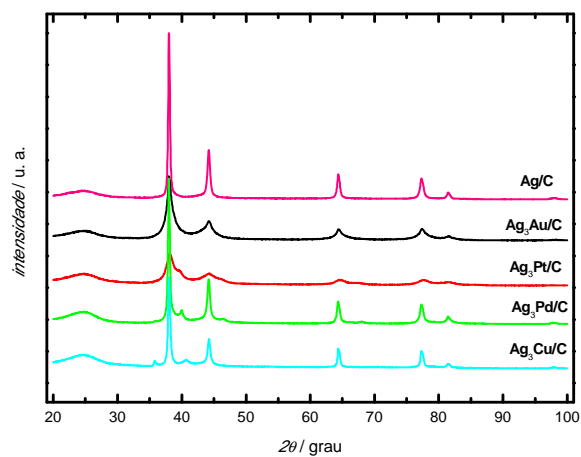


Figura 10: Difractometria de Raios X para os electrocatalisadores bimetálicos de $\text{Ag}_3\text{M/C}$ e Ag/C .

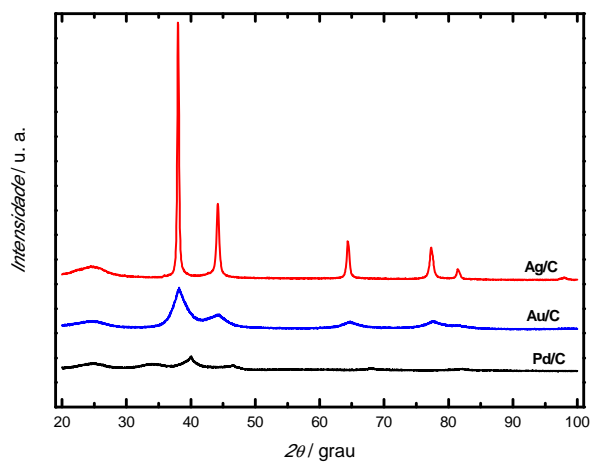


Figura 11: Difractometria de Raios X para os electrocatalisadores de Ag/C , Au/C e Pd/C .

Tabela 2: Propriedades físicas dos eletrocatalisadores bimetálicos de Ag₃M/C e para Ag/C, Au/C e Pt/C obtidas a partir de XRD. *Pt/C comercial, E-TEK.

Eletrocatalisador	Tamanho de Cristalito / nm	Parâmetro de Rede / Å
Ag/C	31,2	4,0882
Au/C	4,7	4,0908
Ag ₃ Pd/C	29,1	4,0885
Ag ₃ Pt/C	6,0	4,0857
Ag ₃ Au/C	9,4	4,0860
Ag ₃ Cu/C	25,4	4,0874
Pt/C*	2,8	3,9231

3.3.2. Experimentos Eletroquímicos

A Figura 12 mostra a comparação entre os perfis voltamétricos obtidos para Ag/C, Au/C e para os materiais bimetálicos de Ag₃M (M= Au, Pt, Pd e Cu). Os picos evidentes entre 0 e 0,5 V vs. Hg/HgO/OH⁻ são associados com os processos de formação e redução de óxidos de Ag e/ou Au [31,35]. Os picos relativos à formação/redução de óxidos em Pt e Pd, presentes na superfície das partículas, que ocorre entre -0,1 e 0,1 V não estão aparentes, pois estão suprimidos pelas correntes de maior magnitude para formação/redução de óxidos em Ag ou Au. Comparando-se os picos de redução de óxidos para Ag/C, Ag₃Pt/C e Ag₃Pd/C, observa-se que o início do pico é deslocado para menores potenciais quando se tem a presença de Pt e Pd. Por outro lado, para Ag₃Au/C, o pico de redução resultante tem o início deslocado para maiores valores de potencial. Isto certamente está associado com a redução dos óxidos em Au, que ocorre em maiores potenciais, como mostrado pela voltametria do Au/C da Figura 12(c). Assim, o material de Ag₃Au/C apresenta um pico de redução de óxidos, cujo perfil é o resultando entre a combinação dos picos de Ag e Au puros.

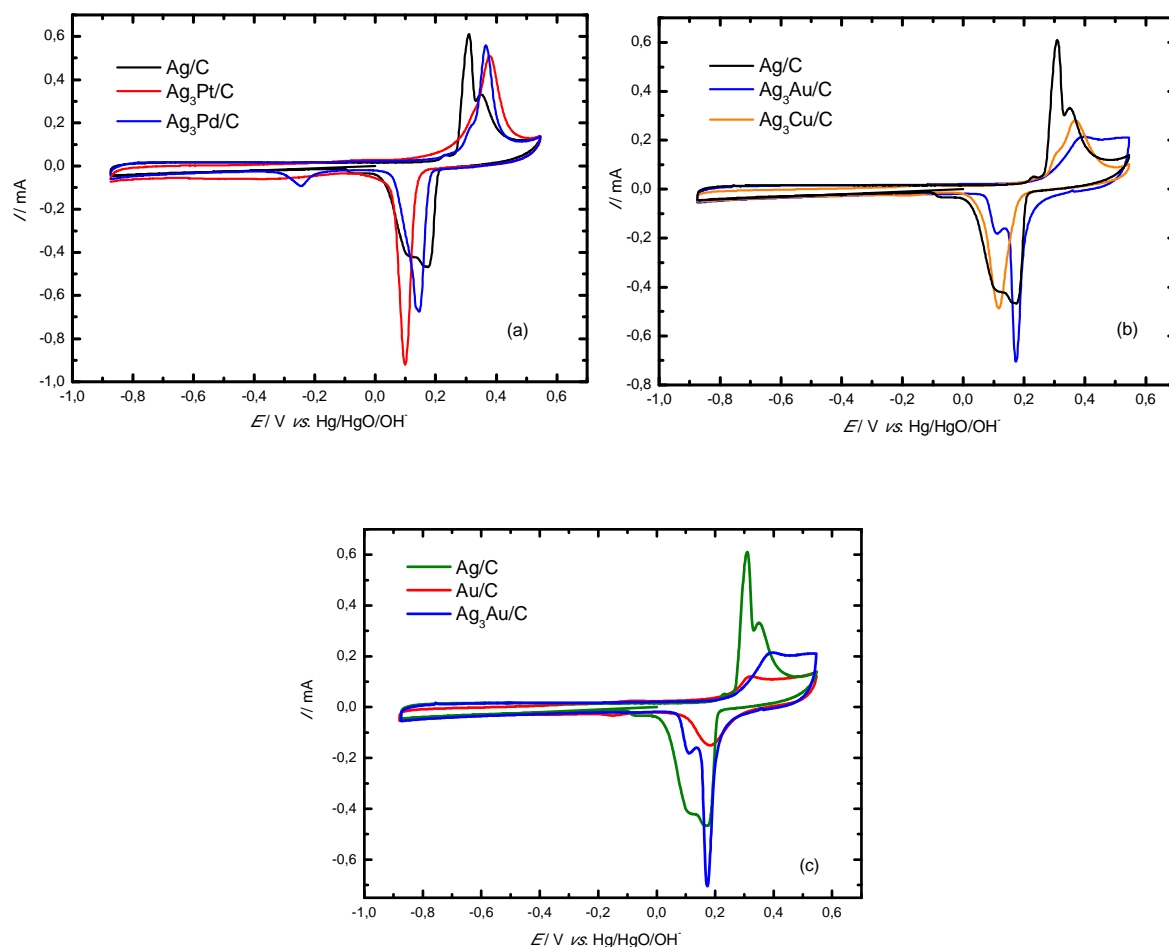


Figura 12: Voltamogramas cíclicos obtidos para as nanopartículas puras e bimetálicas, conforme indicado na figura, em eletrólito de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mVs^{-1} .

A Figura 13 mostra as curvas de polarização em eletrodo de disco rotatório para Ag/C, Au/C e para a nanopartícula bimetálica de Ag₃Au/C, comparadas com o resultado para Pt/C. Pode-se observar que os potenciais de meia-onda para Au/C e Pt/C são próximos, o que evidencia alta atividade eletrocatalítica para a RRO do Au/C. Entretanto, a corrente limite para Au/C apresenta um valor que corresponde à metade do obtido para Pt/C, indicando a ocorrência de um mecanismo de 2 elétrons ou mecanismo de formação de peróxido. Isso está relacionado com a fraca força de adsorção de O₂ em Au, devido ao seu baixo centro de banda ou baixa densidade de estados eletrônicos ocupados, próximo ao nível de Fermi [62,63,64,65]. Esta fraca adsorção resulta em uma dificuldade para a quebra da ligação O-O,

resultando na formação de peróxido como produto final de reação. Por outro lado, observa-se que Ag/C possui menor potencial de meia-onda, mas apresenta corrente limite próxima de Pt/C, sugerindo que a RRO em Ag/C envolve um número total de 4 elétrons.

As curvas de polarização para as partículas bimetálicas de Ag_3M ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Au}$ e Cu) e Ag/C estão apresentadas na Figura 14. Os resultados indicam que o eletrocatalisador de $\text{Ag}_3\text{Au/C}$ apresenta o maior potencial de meia-onda, seguido por $\text{Ag}_3\text{Pt/C}$. Para todos os materiais bimetálicos, tem-se as correntes limites que indicam o envolvimento de 4 elétrons (a diferença entre os valores da corrente limite, variando entre -0,55 e -0,65, para os diferentes materiais bimetálicos são relacionadas com a dificuldade de se conseguir o mesmo recobrimento da área geométrica do disco de carbono pelas nanopartículas investigadas). Esse comportamento era esperado para o caso de partículas bimetálicas nas quais os dois metais constituintes conduzem a RRO com um total de 4 elétrons. No entanto, interessante, para o caso particular de $\text{Ag}_3\text{Au/C}$, tem-se um deslocamento do potencial de meia-onda em direção ao do Au/C, e também um aumento do número de elétrons em direção aquele seguido em Ag/C. Esses resultados serão adicionalmente comentados com as curvas de Tafel apresentadas na Figura 17.

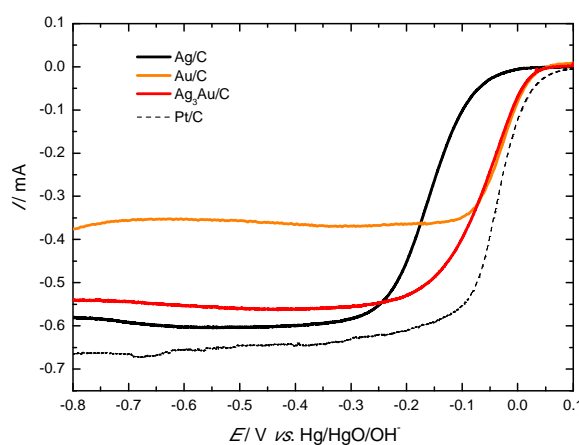


Figura 13: Curvas de polarização de estado estacionário para a redução de O_2 em Ag/C, Au/C e $\text{Ag}_3\text{Au/C}$, comparadas com Pt/C, em $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. $\omega = 1600 \text{ rpm}$ e velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} .

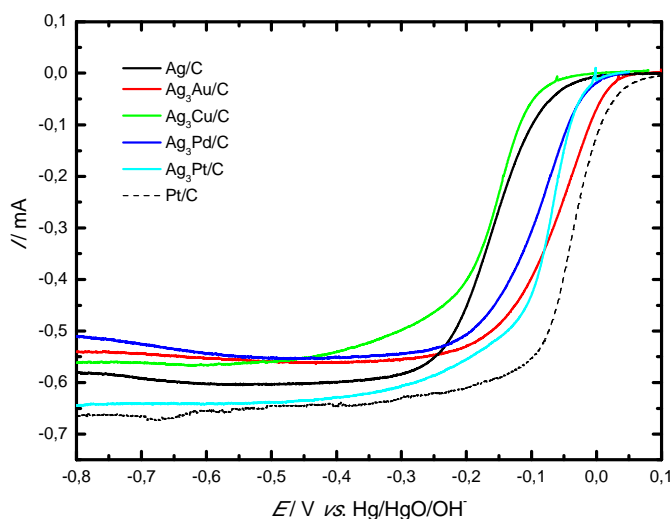


Figura 14: Curvas de polarização de estado estacionário para a redução de O_2 em Ag/C e Ag_3M/C ($M= Pt, Pd, Au$ e Cu) comparadas com Pt/C em $KOH\ 1,0\ mol.L^{-1}$, $\omega = 1600\ rpm$ e velocidade de varredura de $1\ mVs^{-1}$.

As curvas de polarização em várias velocidades de rotação obtidas para a RRO nas diferentes partículas bimetálicas de Ag_3M ($M=Au, Pt, Pd$ e Cu), Ag/C e Au/C encontram-se apresentadas na Figura 15. Conforme discutido anteriormente para o caso dos óxidos de transição, o aumento da densidade de corrente limite no disco com o aumento da velocidade de rotação é observado, devido ao aumento do transporte de massa do reagente para a superfície do eletrodo. Nota-se que os valores de densidade da corrente limite difusional, para as diferentes velocidades de rotação, assumem valores próximos para todos os materiais bimetálicos, que correspondem ao dobro do valor encontrado para Au/C (2 elétrons), pois resultam um total de 4 elétrons por molécula de O_2 . As curvas de polarização no disco, em várias velocidades de rotação e potenciais, para cada electrocatalisador estudado, foram utilizadas para a construção de curvas de Koutecky-Levich, sendo que os resultados estão apresentados na Figura 16. As curvas obtidas para Pt/C foram incluídas para comparação. Os resultados indicam que, para Ag/C e para todas as partículas bimetálicas, existem duas regiões lineares, com diferentes inclinações, indicando que o número de elétrons tende a 4 em baixas

velocidades de rotação e tende a 2 em altas velocidades de rotação. Da mesma forma como comentado acima, em baixas velocidades de rotação, tem-se maior probabilidade da re-adsorção dos íons peróxidos formados com a transferência de mais dois elétrons o que pode resultar em um processo total de 4 elétrons por molécula de O₂. Portanto, mesmo para o caso de materiais a base de Ag, Pd e Pt, o mecanismo da RRO parece ocorrer, majoritariamente, em série. No caso particular do Au/C, tem-se, somente um valor de inclinação para todo o intervalo de velocidades de rotação, o que indica a não re-adsorção de peróxido na superfície do Au e quebra da ligação O-O com transferência adicional de 2 elétrons.

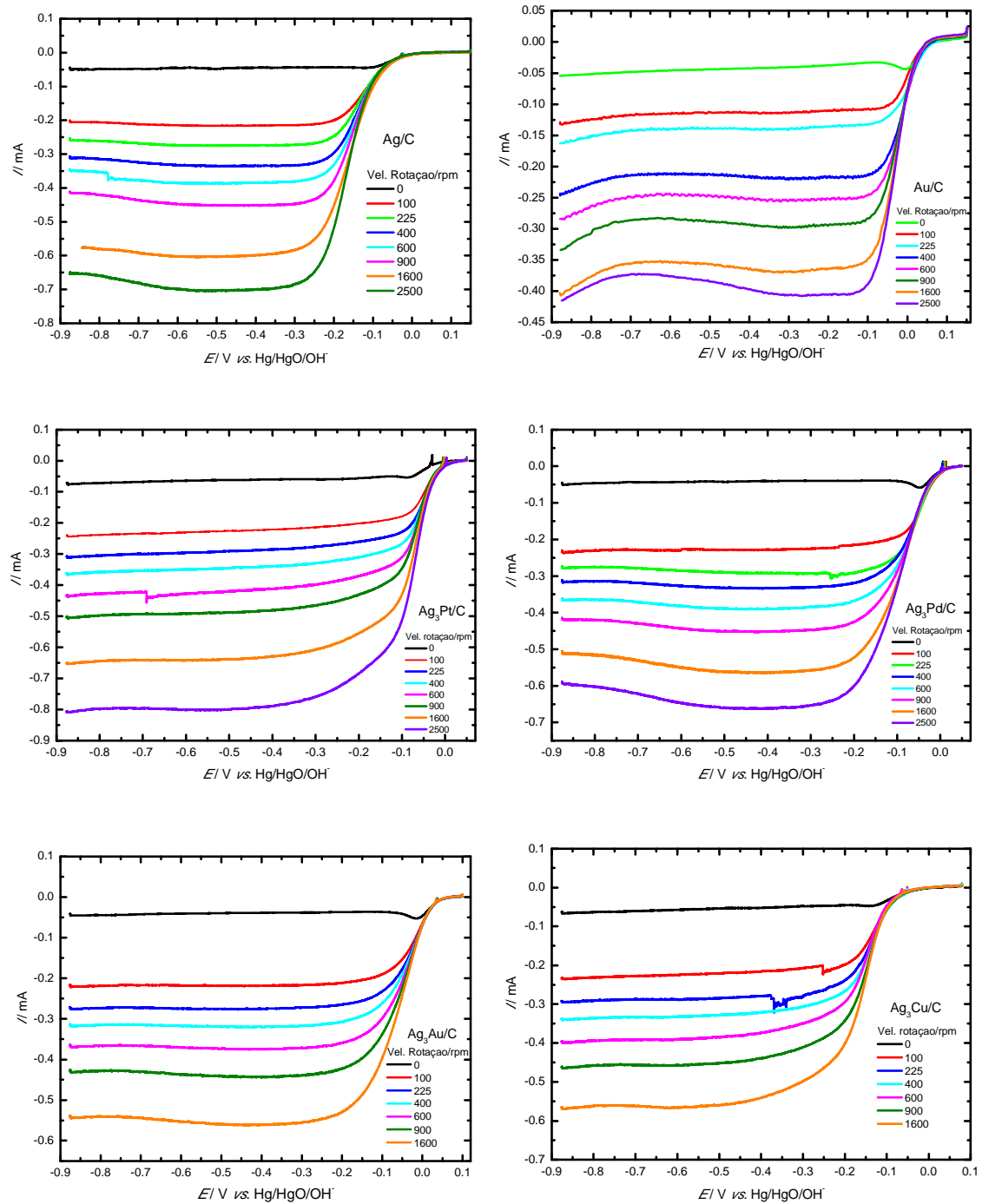


Figura 15: Curvas de polarização de estado estacionário, em várias velocidades de rotação, obtidas para a RRO em Ag/C, Au/C e Ag₃M (Au, Pt, Pd e Cu) em KOH 1,0 mol.L⁻¹. $\omega = 1600$ rpm e velocidade de varredura de 1mVs⁻¹.

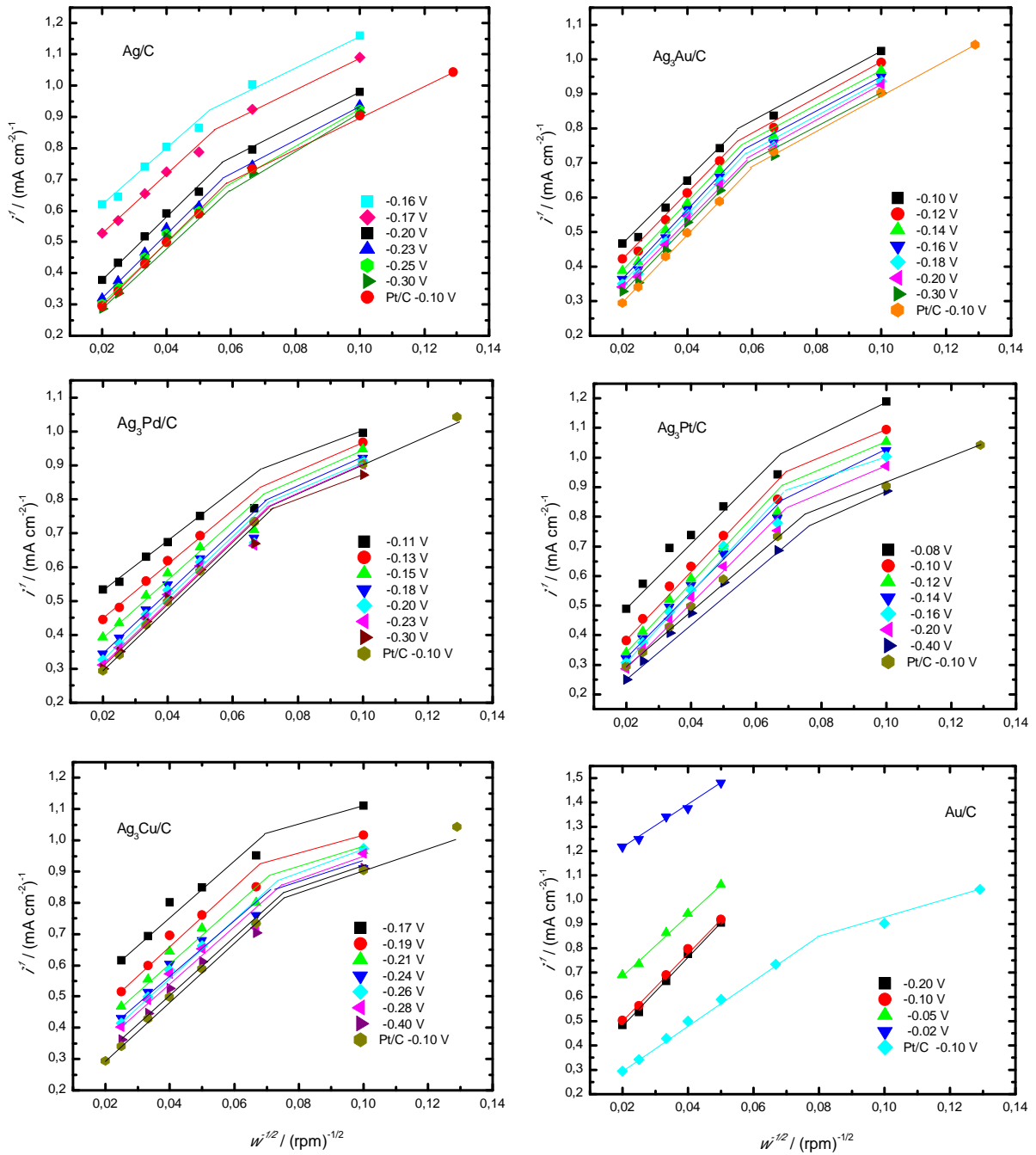


Figura 16: Curvas de Koutecky-Levich para a RRO em diferentes partículas bimetálicas, Ag/C e Au/C em eletrólito de KOH 1,0 mol L⁻¹ saturado com O₂.

A Figura 17(a) mostra a comparação das atividades electrocatalíticas por meio de curvas de Tafel, corrigidas por transporte de massa, para as partículas bimetálicas de Ag_3M (M= Pt, Pd, Au e Cu), Ag/C e Au/C. A análise das curvas indica que a atividade da nanopartícula de Au/C é bem próxima da atividade de Pt/C para a RRO. Por outro lado, $\text{Ag}_3\text{Cu}/\text{C}$ apresentou a menor atividade. Isso deve estar associado com a formação de óxido de cobre nos átomos que ficam expostos na superfície da partícula, introduzindo um efeito de bloqueio de sítios ativos de Ag, reduzindo drasticamente sua atividade. Esse efeito foi reconhecido em trabalhos prévios e chamado de *screening effect* [66,67].

Um resultado que vale ser destacado é o obtido para o material bimetálico de $\text{Ag}_3\text{Au}/\text{C}$. A atividade desta nanopartícula foi igual à de Au/C, em baixos sobrepotenciais, mas com a vantagem do envolvimento de um maior número de elétrons para a RRO, conforme discutido acima. Uma vez que as partículas bimetálicas apresentaram diferenças significativas no tamanho de cristalito, as curvas de Tafel corrigidas por transporte de massa, para os principais materiais, foram normalizadas pela área por unidade de massa de cada electrocatalisador. Para isso, utilizou-se o valor do tamanho do cristalito, determinado por XRD, fazendo-se a aproximação de que o diâmetro do cristalito foi próximo ao diâmetro da partícula metálica. Dessa forma, utilizou-se a equação: $\text{Área/grama} = 6/(\rho.d)$, onde ρ é a densidade da partícula em gramas/metro cúbico e d é o diâmetro, em metros [68]. As curvas de Tafel normalizadas estão apresentadas na Figura 17(b) e mostram que as atividades de Au/C e $\text{Ag}_3\text{Au}/\text{C}$ são próximas da atividade da Pt/C. Entretanto, a ordem de atividade electrocatalítica não se alterou significativamente, o que indica que a atividade electrocatalítica de materiais a base de Ag e Au deve, também, ser dependente de outra variável.

A curva de Tafel para a Pt/C, incluída para comparação na Figura 17, apresenta duas inclinações diferentes, no intervalo de potenciais investigado. A região de 120 mV/dec está de acordo com a previsão teórica, onde a RRO ocorre em uma superfície metálica, livre de

adsorbatos, e com a etapa determinante de velocidade sendo a primeira transferência de elétrons [69]. A região com inclinação de Tafel de 60 mV/dec está associada com a reação ocorrendo em uma superfície recoberta parcialmente com óxidos superficiais. Assim, em Pt/C tem-se a presença de dois coeficientes de Tafel porque a superfície se altera ao longo da faixa de potenciais onde a RRO ocorre, devido à redução dos óxidos superficiais na platina. Já para Ag/C e Au/C, observa-se na Figura 17(a) e (b), que as curvas de Tafel apresentam somente uma inclinação, indicando que a superfície não sofre nenhuma alteração significativa. Para os materiais bimetálicos, nota-se que a curva tem o comportamento dos metais constituintes. Para o caso do material de Ag₃Au/C, a curva possui a inclinação do Au em baixos sobrepotenciais e a inclinação da Ag em altos sobrepotenciais. Isso evidencia que a reação passa a ocorrer em metais diferentes, dependendo do potencial.

Aqui, deve ser destacado o comportamento do pico de redução dos óxidos, como apresentado na Figura 12. Comparando-se as voltametrias cíclicas da Figura 12 com as curvas de polarização apresentadas na Figura 14, nota-se que a RRO tem início somente quando o óxido em Ag ou em Au foi completamente reduzido. Isso indica que a RRO ocorre quando a superfície se encontra na forma metálica, o que parece ser uma condição para que se tenha a adsorção de O₂ e as consecutivas etapas da RRO. Desta forma, a maior atividade para a nanopartícula de Ag₃Au/C pode estar associada, principalmente, a dois aspectos: (i) ao fato da reação se iniciar em Au, que tem a redução de óxidos superficiais em potenciais maiores, com a migração da reação para a Ag, em potenciais onde se tem a redução dos óxidos de Ag. A alta atividade deste material, portanto, pode ser associada a um efeito sinérgico, no qual os átomos de ouro atuam na região de ativação, favorecendo a adição de hidrogênio e os átomos vizinhos de prata proporcionam a quebra da ligação O-O, conduzindo a RRO pelo caminho de quatro elétrons por molécula de O₂; (ii) como mencionada na *seção 1.2.2*, a interação da Ag com o Au produz um aumento da reatividade da Ag, levando a um aumento da força da

ligação Ag-O. Isso resulta em maior atividade para a quebra da ligação O-O, aumentando a atividade da Ag para a RRO, em relação à atividade da Ag pura. Assim, a RRO apresenta menor sobrepotencial e maior número de elétrons em $\text{Ag}_3\text{Au}/\text{C}$, quando comparado com as demais nanopartículas bimetálicas.

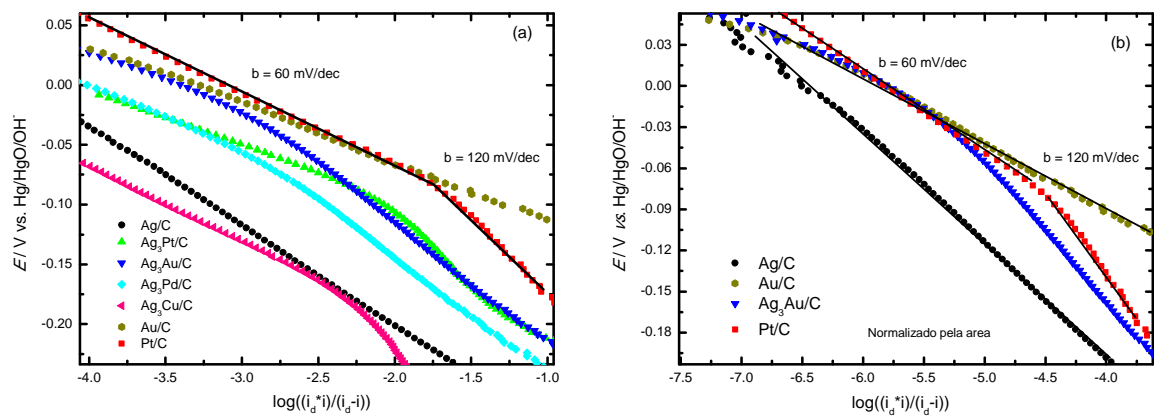


Figura 17: Curvas de Tafel (a) corrigidas por transporte de massa para as partículas bimetálicas de Ag_3M ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Au}$ e Cu), Ag/C e Au/C , (b) normalizadas pela área por unidade de massa de Ag/C , Au/C e $\text{Ag}_3\text{Au}/\text{C}$. Comparados com Pt/C , $\omega = 1600$ rpm.

4. CONCLUSÕES

A reação de redução de oxigênio foi estudada em eletrocatalisadores formados por nanopartículas de óxidos puros e mistos de metais de transição de Mn, Co e Ni, além de estrutura tipo espinel, e por nanopartículas de Ag, Au e Ag₃M (M= Au, Pt, Pd e Cu) suportadas em carbono Vulcan, em eletrólito alcalino.

Os resultados para os óxidos de metais de transição indicam que os materiais a base de óxidos de manganês possuem alta atividade para a RRO, para os quais os resultados espectroscópicos *in situ* evidenciaram a ocorrência da redução do Mn(IV) para Mn(III), na região de início da RRO. As atividades eletrocatalíticas foram associadas à ocorrência da transferência de elétrons do Mn(III) para o O₂. Entretanto, apresentaram forte desativação após ciclagem potenciodinâmica, o que foi associado à formação da fase Mn₃O₄, conforme indicado por difratometria de Raios X. Para o material formado pela estrutura do tipo espinel de MnCo₂O₄, os resultados mostraram alta atividade e estabilidade frente à ciclagem e à RRO em eletrólito alcalino. A alta atividade eletrocatalítica foi relacionada à ocorrência do par redox Co^{II}/Co^{III} em maiores valores de potencial em relação ao CoO_x e MnO_x, devido a interações entre os átomos de Co e Mn no retículo espinélico. Contrariamente ao observado nos óxidos com maior quantidade de manganês, o espinel mostrou-se altamente estável. Sua alta estabilidade foi associada à não alteração de sua estrutura no intervalo de potenciais que a RRO ocorre.

Para os materiais bimetálicos a base de prata e ouro, os experimentos eletroquímicos indicaram maior atividade eletrocatalítica para o material de Ag₃Au/C. Neste caso, a alta atividade foi associada a dois efeitos principais: (i) a um efeito sinérgico, no qual os átomos de ouro atuam na região de ativação, favorecendo a adição de hidrogênio e os átomos

vizinhos de prata proporcionam a quebra da ligação O-O, conduzindo a RRO pelo caminho de quatro elétrons por molécula de O₂; (ii) ao aumento força da ligação Ag-O, devido à interação da Ag com o Au, resultando em maior atividade para a quebra da ligação O-O, aumentando a atividade da Ag para a RRO, em relação à atividade da Ag pura. Assim, a RRO apresentou menor sobrepotencial e maior número de elétrons em Ag₃Au/C, quando comparado com as demais nanopartículas bimetálicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] VIELSTICH, W.; GASTEIGER, H.A.; LAMM, A. **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. Weinheim: Wiley, 2003. v. 4.
- [2] POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974.p. 644.
- [3] KORDESCH, K.; SIMADER, G. **Fuel cells and their applications**. New York: Wiley, 1996. p. 375
- [4] MOLINA-CONCHA, M. B.; CHATENET, M.; MAILLARD, F.; TICIANELLI, E. A.; LIMA, F. H. B.; DE LIMA, R. B. *In situ* infrared (FTIR) study of the mechanism of the borohydride oxidation reaction. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 12, p. 11507-11516, 2010.
- [5] CHATENET, M.; LIMA, F.H.B.; TICIANELLI, E.A. "Gold is not a faradaic-efficient borohydride oxidation electrocatalyst": an online electrochemical mass spectrometry study. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 157, p. B697-B704, 2010.
- [6] ADIZC, R. R.; LIMA, F. H. B. In platinum monolayer oxygen reduction electrocatalysts. In: VIELSTICH, W.; HUKOKAWA, H.; GASTEIGER, H.A. (Ed). **Handbook of fuel cells**. New York: John Wiley & Sons, 2009. v. 5
- [7] ROSTAMIKIA, G.; JANIK, M. J. Direct borohydride oxidation: mechanism determination and design of alloy catalysts guided by density functional theory. **Energy Environ. Sci.** v. 3, p. 1262-1274, 2010.
- [8] VIELSTICH, W.; PAGANIN, V.A.; ALVES, O.B.; CIAPINA, E.G. "On the pathways of methanol and ethanol oxidation". In: VIELSTICH W.; GASTEIGER H. A.; LAMM A. **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. Weinheim: Wiley, 2003. v. 4.
- [9] ANTOLINI, E; GONZALEZ, R. Alkaline direct alcohol fuel cells. **J. Power Sources**, v. 195, p. 34313450-104, 2010.
- [10] GULZOW E. J. Alkaline fuel cells: a critical view. **J. Power Sources**, v. 61, p. 99-104, 1996.
- [11] 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.
- [12] 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.

-
- [13] LU, S.; PAN, J.; HUANG, A.; ZHUANG, L.; LU, J. Alkaline polymer electrolyte fuel cells completely free from noble metal catalysts. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 105, p. 20611-20614, 2008.
- [14] YEAGER E. Electrocatalysts for O₂ reduction. **Electrochim. Acta**, v. 29, p. 1527-1537, 1984.
- [15] 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.
- [16] LIMA, F.H.B.; ZHANG, J.; SHAO, M.H.; SASAKI, K.; VUKMIROVIC, M.B.; TICIANELLI, E.A.; ADZIC, R.R.; Catalytic activity-d-band center correlation for the O₂ reduction reaction on platinum in alkaline solutions, **J. Phys. Chem. C.**, v. 111, p. 404-410, 2007.
- [17] KITCHIN J. R.; NØRSKOV J. K.; BARTEAU M. A.; CHEN G. Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt(111) by subsurface 3d transition metals. **J. Chem Phys.**, v. 120, p. 10240-10246, 2004.
- [18] ZHANG J.; LIMA F. H. B.; SHAO M. H.; SASAKI K.; WANG J.X.; ADZIC R. R. Platinum monolayer on nonnoble metal-noble metal core-shell nanoparticle electrocatalysts for O₂ reduction. **J. Phys. Chem. B.**, v. 109, p. 22701-22704, 2005.
- [19] MEADOWCROFT D. B. Low-cost oxygen electrode material. **Nature**, v. 226, p. 847-848, 1970.
- [20] MAJA M.; ORECHIA C.; STRANO M.; TOSCO P.; VANNI M.; Effect of structure of the electrical performance of gas diffusion electrodes for metal air batteries. **Electrochim. Acta**, v. 46, p. 423-432, 2000.
- [21] ADZIC, R. R. Recent advances in the kinetics of oxygen reduction. In: LIPKOWSKI J., ROSS P. N. **Electrocatalysis**. New York: Wiley-VCH, 1998. p. 197-242.
- [22] ZOLTOWSKI P.; DRAZIC D. M.; VORKAPIC L. Carbon-air electrode with regenerative short time overload capacity: Part 1. Effect of manganese oxide. **J. Appl. Electrochem.**, v. 3, p. 271-283, 1973.
- [23] BRENET J. P. Electrochemical behavior of metallic oxides. **J. Power Sources**, v. 4, p. 183-190, 1979.
- [24] 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.

-
- [25] OHSAKA T.; MAO L.; ARIHARA K.; SOTOMURA T. Bifunctional catalytic activity of manganese oxide toward O₂ reduction: Novel insight into the mechanism of alkaline air electrode. **Electrochem. Commun.**, v. 6, p. 273-277, 2004.
- [26] 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.
- [27] KLAPSTE B.; VONDRAK J.; VELICKA J. MnO_x/C composites as electrode materials II. Reduction of oxygen on bifunctional catalysts based on manganese oxides. **Electrochim. Acta**, v. 47, p. 2365-2369, 2002.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] VIELSTICH W.; PAGNIN V. A.; LIMA F. H. B.; TICIANELLI E.A. Nonelectrochemical pathway of methanol oxidation at a platinum-catalyzed oxygen gas diffusion electrode. **J. Electrochem. Soc.**, v. 148, p. A502 - A505, 2001.
- [31] FISCHER P.; HEITBAUM J. Mechanistic aspects of cathodic oxygen reduction, **J. Electroanal. Chem.**, v. 112, p. 231-238, 1980.
- [32] HAMMER B.; NØRSKOV J. K. Theoretical surface science and catalysis - Calculations and concepts. **Adv. Catal.**, v. 45 p. 71-129, 2000.
- [33] GREELEY J.; NØRSKOV J. K.; MAVRIKAKIS M. Electronic structure and catalysis on metal surfaces. **Annu. Rev. Phys. Chem.** v. 53, p. 319-348, 2002.
- [34] GREELEY J.; NØRSKOV J. K. A general scheme for the estimation of oxygen binding energies on binary transition metal surface alloys. **Surf. Sci.** v. 592, p. 104-111, 2005.
- [35] LIMA F. H. B.; DE CASTRO J. R. F.; TICIANELLI E. A. Silver-cobalt bimetallic particles for oxygen reduction in alkaline media. **Journal of Power Sources**, v.161, p.806 - 812, 2006.
- [36] CHATENET M.; GENIES-BULTEL L.; AUROUSSEAU M.; DURAND R.; ANDOLFATTO F. Oxygen reduction on silver catalysts in solutions containing various concentrations of sodium hydroxide - comparison with platinum. **J. Appl. Electrochem.**, v. 32, p. 1131-1140, 2002.
- [37] CHATENET M.; AUROUSSEAU M.; DURAND R.; ANDOLFATTO F. Silver-platinum bimetallic catalysts for oxygen cathodes in chlor-alkali electrolysis - Comparison with pure platinum. **J. Electrochem. Soc.**, v. 150, p. 47-55, 2003.

-
- [38] LAMMINEN J.; KIVISAARI J.; LAMPINEN M. J.; VIITANEN M.; VIIORISALO J. Preparation of air electrodes and long-run tests. **J. Electrochem. Soc.**, v. 138, p. 905 – 908, 1991.
- [39] TANG W.; YANG X.; LIU Z.; OOI K. Preparation of beta-MnO₂ nanocrystal/acetylene black composites for lithium batteries. **J. Mat. Chem.**, v.13, p. 2989–2995, 2003.
- [40] ROCHE, I.; CHAINET, E.; CHATENET, M.; VONDRAK, J. Carbon-Supported Manganese Oxide Nanoparticles as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction (ORR) in Alkaline Medium: Physical Characterizations and ORR Mechanism. **J. Phys. Chem. C.**, v. 111, p. 1434-1443, 2007.
- [41]] CHANG C. C.; WEN T. C. An investigation of thermally prepared electrodes for oxygen reduction in alkaline solution. **Mater. Chem. Phys.**, v. 47, 203-210, 1997.
- [42] NISSINEN T.; KIROS Y.; GASIK M.; LAMPINEN M. Comparison of preparation routes of spinel catalyst for alkaline fuel cells. **Mater. Res. Bull.**, v. 39, p. 1195–1208, 2004.
- [43] LAMMINEN J.; LESKELA M.; GASIK M.; NISSINEN T.; Decomposition of mixed Mn and Co nitrates supported on carbon. **Thermochim. Acta**, v. 427, p. 155–161, 2005.
- [44] NISSINEN T. A.; KIROS Y.; GASIK M.; LESKELA M. MnCo₂O₄ Preparation by microwave-assisted route synthesis (MARS) and the effect of carbon admixture. **Chem. Mater.**, v. 15, p. 4974-4979, 2003.
- [45] MASCARENHAS Y.P.; PINHEIRO J.M.V. **Programa para cálculo de parâmetro de rede pelo método de mínimos quadrados**. São Carlos: SBPC, 1985. 1CD-ROM
- [46] WEST A.R. **Solid state chemistry and its applications**. New York: Wiley, 1984. p. 742.
- [47] ANTOLINI E.; PASSOS R. R.; TICIANELLI E. A. Electrocatalysis of oxygen reduction on a carbon supported platinum-vanadium alloy in polymer electrolyte fuel cells. **Electrochim. Acta**, v. 48, p. 263-270, 2002.
- [48] TOTIR D.; MO Y.; KIM S.; ANTONIO M.R.; SCHERSON D.A. In situ CoK-edge X-ray absorption fine structure of cobalt hydroxide film electrodes in alkaline solutions. **J. Electrochem. Soc.**, v.147, p. 4594–4597, 2000.
- [49] FUJITA E.; FURENLID L.R.; RENNER M. W. Direct XANES evidence for charge transfer in Co-CO₂ complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 119, 4549-4550, 1997.
- [50] MCBREEN J.; GRADY W. E. O’.; PANDYA K. I.; ROFFMAN R. W.; SAYERS D. E. EXAFS study of the nickel-oxide electrode. **Langmuir**, v. 3, p. 428-433, 1987.

- [51] PANDYA K. I.; ROFFMAN R. W.; MCBREEN J.; GRADY W. E. O'. In situ x-ray absorption spectroscopic studies of nickel-oxide electrodes. **J. Electrochem. Soc.**, v.137, p. 383–388, 1990.
- [52] ZON J. B. A. D. VAN; KONINGSBERGER D. C.; VAN'T BLIK H.F.J.; SAYERS D. E. An EXAFS study of the structure of the metal-support interface in highly dispersed Rh/Al₂O₃ catalysts. **J. Chem. Phys.**, v. 82, p. 5742-5754, 1985.
- [53] GLOAGUEN F.; ANDOLFATTO F.; DURAND R.; OZIL P. Kinetic study of electrochemical reactions at catalyst-recast ionomer interfaces from thin active layer modeling. **J. Appl. Electrochem.**, v. 24, p. 863-869, 1994.
- [54] SCHMIDT T. J.; GASTEIGER H. A.; STAB G. D.; URBAN P. M.; KOLB D. M.; BEHM R. J. Characterization of high-surface area electrocatalysts using a rotating disk electrode configuration. **J. Electrochem. Soc.**, v. 145, p. 2354-2358, 1998.
- [55] NOHMAN A. K. H.; ISMAIL H. M.; HUSSEIN G. A. M. Thermal and chemical events in the decomposition course of manganese compounds. **J. Anal. Appl. Pyrol.**, v. 34, p. 265-278, 1995.
- [56] MOTHEO A.J.; MACHADO S.A. S.; RABELO F.J.B.; SANTOS Junior. J.R. Electrochemical study of ethanol oxidation on nickel in alkaline media. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 5, p. 161-165, 1994.
- [57] MCBREEN J. Electrochemistry of beta-MnO₂ and gamma-MnO₂ in alkaline electrolyte. **Electrochim. Acta**, v. 20, p. 221-225, 1975.
- [58] NISSINEN T.; LESKELA M.; GASIK M.; LAMMINEN J. Decomposition of mixed Mn and Co nitrates supported on carbon. **Thermochim. Acta**, v. 427, p. 155-161, 2005.
- [59] PEREZ J.; GONZALEZ E. R.; TICIANELLI E. A. Oxygen electrocatalysis on thin porous coating rotating platinum electrodes. **Electrochim. Acta**, v. 44, p. 1329–1339, 1998.
- [60] VAGO E. R.; CALVO E. J. Oxygen electroreduction on iron oxide electrodes: 3. Heterogeneous catalytic H₂O₂ decomposition. **J. Electroanal. Chem.**, v. 388, p. 161-165, 1995.
- [61] LIMA F. H. B.; ZHANG J.; SHAO M.H.; SASAKI K.; VUKMIROVIC M.B.; TICIANELLI E. A.; ADZIC R. R. Pt monolayer electrocatalysts for O₂ reduction: PdCo/C substrate-induced activity in alkaline media. **J. Solid State Electrochem.**, v. 12, p. 399 - 407, 2007
- [62] 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-Int. Ed.**, v. 44/14, p. 2132-2135, 2005.

- [63] ZHANG J.; LIMA F. H. B.; SHAO M. H.; SASAKI K.; WANG J.X.; ADZIC R. R. Platinum monolayer on nonnoble metal-noble metal core-shell nanoparticle electrocatalysts for O₂ reduction. **J. Phys. Chem. B.**, v. 109, p. 22701-22704, 2005.
- [64] MAVRIKAKIS M.; HAMMER B.; NØRSKOV J. K. Effect of strain on the reactivity of metal surfaces. **Phys. Rev. Lett.**, v. 81, p. 2819-2822, 1998.
- [65] KITCHIN J. R.; NØRSKOV J. K., BARTEAU M. A., CHEN G. Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt(111) by subsurface 3d transition metals. **J. Chem Phys.**, v. 120, p. 10240-10246, 2004.
- [66] OBRADOVIC M. D.; GRGUR B. N.; VRACAR Lj. M. Adsorption of oxygen containing species and their effect on oxygen reduction on Pt₃Co electrode. **J. Electroanal. Chem.**, v. 548, p. 69-78, 2003.
- [67] LIMA F.H.B.; DE CASTRO J.F.R.; SANTOS L.G.R.A.; TICIANELLI E.A. Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon-supported Pt-Co nanoparticles with low Pt content. **Journal of Power Sources**, v.190, p.293 - 300, 2009
- [68] LIMA F. H. B.; SANCHES C. D.; TICIANELLI E. A. Physical characterization and electrochemical activity of bimetallic platinum-silver particles for oxygen reduction in alkaline electrolyte. **J. Electrochem. Soc.**, v. 152, p. A1466–1473, 2005.
- [69] WANG J. X.; MARKOVIC N. M.; ADZIC R. R. Kinetic Analysis of Oxygen Reduction on Pt(111) in Acid Solutions: Intrinsic Kinetic Parameters and Anion Adsorption Effects. **J. Phys. Chem. B.**, v. 108, p. 4127-4133, 2004