UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**Estudo das propriedades eletrocatalíticas de óxidos de
manganês puros ou modificados com cobre e bismuto para
reação de redução de oxigênio em meio alcalino**

Sara Walmsley Frejlich

São Carlos
2015

Estudo das propriedades eletrocatalíticas de óxidos de manganês puros ou modificados com cobre e bismuto para reação de redução de oxigênio em meio alcalino

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, para obtenção do Título de Mestre em Ciências (Físico-Química)

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Antonio Spinola Machado

São Carlos
2015

Agradecimentos

A minha família, pelo amor, apoio e incentivo durante toda a minha vida.

Ao professor Dr. Sergio Antonio Machado Spinola pela orientação e incentivo não só no trabalho no GMEME como por seu apoio ao meu estágio na Univesität Oldenburg, na Alemanha durante parte do ano de 2013.

Ao Dr. Marcelo Calegari pela ajuda inestimável em todas as fases desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Mauro Coelho dos Santos e à Doutora Mônica Helena Teixeira Assumpção, pela ajuda e disponibilidade durante as medidas eletroquímicas que realizei na UFABC.

Ao Doutorando Éverton Carvalho dos Santos e à Prof^a Dr^a Lygia Christina de Moura Walmsley, da UNESP- Rio Claro pelas medidas de condutividade realizadas.

Aos colegas do grupo GMEME pelo apoio e amizade.

A todos os meus professores, pelos ensinamentos e dedicação.

Ao Instituto de Química de São Carlos – IQSC-USP

Sumário

1 INTRODUÇÃO	7
2 ESTADO DA ARTE	12
3 OBJETIVOS	14
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	16
4.1 Reagentes e soluções utilizados	16
4.2 Síntese dos catalisadores de MnO ₂ :.....	16
4.3 Síntese dos catalisadores de MnO ₂ /C modificados com Cu e Bi:	17
4.3.1 Síntese de α -MnO ₂ modificado com Cu.....	17
4.3.2 Síntese do α -MnO ₂ modificado com Bi:	17
4.4 Caracterizações dos catalisadores	18
4.5 Caracterização Eletroquímica dos catalisadores	18
5 Resultados e discussões	20
5.1 Caracterizações Físico-químicas e Estruturais dos Catalisadores	20
5.1.1 Difração de raios X	20
5.1.2. Determinação da composição química por EDX	22
5.1.3. Microscopia eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	24
5.2. Avaliação das Propriedades Eletroquímicas dos Catalisadores	27
5.2.1. Avaliação por Voltametria Cíclica	27
5.2.2. Redução eletroquímica do oxigênio	31
5.2.3. Avaliação de estabilidade.....	40
6 CONCLUSÃO	43
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

RESUMO

Catalisadores catódicos para aplicação em células a combustível alcalinas (AFCs) baseados em dióxido de manganês, como alternativa aos tradicionais catalisadores baseados em platina foram estudados no presente trabalho. O principal objetivo foi avaliar a viabilidade do uso de $\alpha\text{-MnO}_2$ através do estudo da atividade eletrocatalítica frente à reação de redução de oxigênio (RRO) do referido óxido em comparação com a atividade eletrocatalítica do material de referência baseado em platina, visando minimizar os elevados custos desses catalisadores que tornam muito restrita a comercialização das células a combustível apesar das vantagens comprovadas desse tipo de tecnologia. O uso de $\alpha\text{-MnO}_2$ para completa substituição da platina se mostrou viável por apresentar atividade catalítica comparável à da platina, e com a vantagem adicional de ser um material de menor custo devido à sua abundância. Estudos prévios demonstraram que a RRO catalisada pelo dióxido de manganês ocorre preferencialmente por duas vias: redução direta via quatro elétrons, ou redução por dois elétrons com formação de peróxido de hidrogênio como produto final. A redução direta via quatro elétrons é o mecanismo mais comum, seguido na maioria das estruturas cristalográficas, e é o mecanismo de reação de interesse para aplicação em células a combustível, sendo, portanto, o peróxido de hidrogênio um produto indesejável para esse tipo de aplicação. Foram promovidas modificações do referido óxido de manganês ($\alpha\text{-MnO}_2$) pela incorporação de metais não nobres (Cu e Bi) para estudar o impacto dessas modificações nas propriedades físico-químicas desses óxidos. Os resultados obtidos demonstraram que a dopagem com Cu não promoveu alterações significativas nas propriedades desses óxidos. Em contrapartida, a dopagem com bismuto promoveu resultados significativos. A incorporação de Bi^{3+} na estrutura cristalina do $\alpha\text{-MnO}_2$ promoveu o aumento da condutividade eletrônica desse óxido, permitindo assim a eliminação do suporte de carbono, ocasionando desse modo, a eliminação quase que total da formação de peróxido de hidrogênio. Dessa maneira, os resultados mostraram que no caso específico desse material dopado, a RRO se dá predominantemente pela redução direta via quatro elétrons. Os resultados apresentados no presente trabalho, demonstraram que a dopagem do $\alpha\text{-MnO}_2$ com Bi^{3+} resulta em um material bastante promissor como catalisador catódico de AFCs.

Palavras-chave: Células a combustível alcalinas; Dióxido de Manganês, Reação de redução de oxigênio; Atividade eletrocatalítica; Catalisadores catódicos.

ABSTRACT

Cathode catalysts for application in alkaline fuel cells (AFCs) based on manganese dioxide as alternative to traditional platinum-based catalysts were studied in this work. The main objective was to evaluate the feasibility of using α -MnO₂ through the study of electrocatalytic activity toward the oxygen reduction reaction (ORR) of said oxide compared to the electrocatalytic activity of platinum-based reference materials, aiming to cheapen the high costs of these catalysts that make very limited the marketing of fuel cells despite the proven benefits of such technology. The use of α -MnO₂ as a complete substitution of platinum demonstrated to be viable due to its catalytic activity comparable with that of platinum, having the additional advantage of being a less costly material because of its abundance. Previous studies demonstrated that the ORR catalyzed by manganese dioxide takes place preferably in two ways: Direct reduction via four electrons or two electrons by reduction with formation of hydrogen peroxide as the final product. The direct reduction via four electrons is the most common mechanism, followed in most crystal structures, and the reaction mechanism is the one of interest for application in fuel cells. The production of hydrogen peroxide is undesirable for this type of application. Modifications of said manganese oxide (α -MnO₂) by the incorporation of non-noble metals (Cu and Bi) were promoted to study the impact of these modifications on the physicochemical properties of these oxides. The results showed that doping with Cu did not cause significant changes in the properties of these oxides. By contrast, doping with bismuth promoted interesting and significant results. The incorporation of Bi³⁺ in a crystalline structure of α -MnO₂ promoted the increase of the electronic conductivity of this oxide, thereby allowing the elimination of the carbon support, consequently causing the almost complete elimination of the formation of hydrogen peroxide. Thus, the results showed that in the specific case of this doped material, the ORR occurs predominantly by direct reduction via 4 electrons. The results presented in this study demonstrated that the α -MnO₂ doped with Bi³⁺ showed a very promising cathode material for application in AFCs.

Keywords: Alkaline Fuel Cells; Manganese dioxide, oxygen reduction reaction; Electrocatalytic activity; Cathode catalysts.

1 INTRODUÇÃO

A crescente conscientização da sociedade, ao longo das últimas décadas, em relação às questões de poluição ambiental, tem gerado interesse na investigação de fontes alternativas de geração de energia elétrica limpa, que não envolvam a utilização de combustíveis fósseis. Dentre as principais tecnologias alternativas, se destacam as células a combustível, dispositivos silenciosos e ambientalmente compatíveis, que convertem energia química em energia elétrica com elevada eficiência e sem causar danos ao ambiente [1]. A utilização de células a combustível como fontes alternativas de geração de energia se deve a vantagens únicas que esta classe de dispositivos apresenta tais como alta eficiência [2,3], baixas emissões de poluentes [4], baixíssimo nível de ruído e vibração [5], flexibilidade quanto ao combustível utilizado [6], geração distribuída associada e calor e potência combinados [7-9], entre outras.

As células a combustível são classificadas como células galvânicas, e são similares às pilhas e baterias, sendo que a principal diferença em relação a estas reside na armazenagem dos reagentes, que no caso das células a combustíveis ocorre em recipientes externos, e são fornecidos de forma contínua para a geração de energia [1].

Existem diversos tipos de células a combustível e estas, em geral, são classificadas de acordo com o eletrólito utilizado [10,11]. As principais características destes dispositivos são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 Principais características dos diferentes tipos de células a combustível

Tipo de Célula	Eletrólito e espécie que transporta a carga	Temperatura de operação	Reações
Ácido fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₄ (90-100%) (H ⁺)	160-220°C	$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$
Alcalina (AFC)	KOH (30-50%) (OH ⁻)	<100°C	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$
Eletrólito polimérico (PEFC)	Membrana de Nafion [®] (H ⁺)	60-120°C	$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$
Metanol direto (DMFC)	Membrana de Nafion [®] (H ⁺)	60-120°C	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ $\frac{3}{2} \text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{H}_2\text{O}$
Óxido sólido (SOFC)	ZrO ₂ (O ²⁻)	800-1000°C	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}^{2-}$
Carbonato fundido (MCFC)	Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ (CO ₃ ²⁻)	600-800°C	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}$

Fonte: VILLULLAS, H. M. T., E.A.; GONZALEZ, E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**, v. 15, p. 28-34, 2002.

A viabilização do uso comercial de células a combustível depende do desenvolvimento de diversos componentes destes dispositivos. Dentre eles os catalisadores, cujas eficiências para as reações que ocorrem no cátodo e no ânodo das células estão entre os mais importantes fatores. A cinética de redução eletroquímica de oxigênio, que ocorre no cátodo de alguns tipos de células a combustível, é extremamente lenta e irreversível em eletrólitos aquosos ácidos ou alcalinos ocorrendo com elevadas densidades de corrente apenas em altos sobrepotenciais, tornando necessário o uso de catalisadores adequados que ativem a reação permitindo assim, que esta ocorra a baixos potenciais com altas densidades de corrente com elevada eficiência de conversão de energia.

O principal catalisador utilizado nessas células, tanto nos cátodos como nos anodos, é a platina na forma de nanopartículas ancoradas em um suporte condutor de alta área superficial como, por exemplo, carbono de elevada área superficial. O elevado custo desses catalisadores torna muito restrito a comercialização das células a combustível apesar de todas as vantagens citadas anteriormente.

Na busca por estratégias que visam diminuir o alto custo dos catalisadores utilizados nas células a combustível diversas alternativas têm sido estudadas, tais como a minimização da carga de metal, aumento da eficiência eletrocatalítica mediante utilização de ligas de platina com outros metais, ou ainda, utilizando-se materiais com estrutura do tipo caroço-casca [1,5-7,10] nos quais uma monocamada ou poucas monocamadas de platina são formadas sobre nanopartículas de outro tipo de metal (Pd, Ni, Co, etc).

A alternativa mais adequada seria a completa substituição da platina por outro metal (não nobre) ou óxido metálico que fosse mais abundante e possuísse um menor custo e que ainda por cima possuísse atividade eletrocatalítica próxima a da platina. Essa alternativa é viável apenas para aplicação em células alcalinas, onde a maioria desses materiais possui estabilidade química necessária para atuar como catalisador. No caso da reação de redução de oxigênio (RRO), que ocorre no cátodo, a situação é ainda mais complexa, pois os potenciais a que são submetidos os materiais são muito elevados, situação na qual a corrosão da maioria dos metais é muito facilitada.

As células a combustível Alcalinas (AFC) foram umas das primeiras tecnologias de células a combustível desenvolvidas, e foram o primeiro tipo amplamente utilizado no programa espacial dos EUA para a produção de energia elétrica e água a bordo de naves espaciais. Essas células usam uma solução aquosa de hidróxido de potássio como eletrólito e podem utilizar uma variedade de metais não preciosos como catalisadores anódicos e

catódicos. AFCs de alta temperatura operam entre 100° C e 250°C. No entanto, os mais recentes modelos de AFC operam em temperaturas mais baixas, de 23°C a 70°C [12].

Em uma AFC, a energia é gerada por meio de uma reação redox entre o combustível (hidrogênio, por exemplo) e oxigênio. No ânodo, o combustível é oxidado de acordo com a reação abaixo:

Nesta reação, água é produzida e dois elétrons liberados, que circulam através de um circuito externo para o cátodo, onde ocorre a reação de redução do oxigênio definida abaixo:

A reação global consome dois átomos de hidrogênio e um átomo de oxigênio, produzindo água. Calor e eletricidade são formados como subprodutos da reação. A Figura 1 mostra de forma esquemática o funcionamento de uma AFC [12].

Figura 1: Esquema de funcionamento de uma célula a combustível alcalina. Modificado de [12].

Dentre os materiais mais promissores para substituição da platina como catalisador frente à RRO em meio alcalino, destaca-se o dióxido de manganês. Dentre as diversas vantagens apresentadas por este material destacam-se: baixo custo devido à sua

abundância, compatibilidade ambiental e baixa toxicidade, e principalmente, elevada atividade eletrocatalítica frente à RRO.

Estudos demonstraram que, a reação de redução de oxigênio catalisada pelo MnO_2 ocorre preferencialmente por duas vias [13, 14, 15] :

- I) Redução completa por 4 elétrons
- II) Redução por 2 elétrons formando peróxido de hidrogênio como produto final.

A primeira via (redução completa por 4 elétrons) é o mecanismo mais comum seguido na maioria das estruturas cristalográficas.

Os mecanismos reacionais das duas vias acima descritas são demonstrados a seguir:
Redução completa por $4e^-$:

Redução por $2e^-$:

Em ambas as vias, a primeira etapa do mecanismo (1 e 5) envolvem a conversão do dióxido de manganês em MnOOH , sobre o qual ocorre a adsorção dissociativa do oxigênio molecular. A etapa em que ocorre a transferência eletrônica para o oxigênio adsorvido (3 e 7) é a etapa determinante da velocidade (edv). É possível concluir através do mecanismo em que ocorre a reação de redução de oxigênio nos óxidos de manganês que, o catalisador efetivo da reação é a espécie MnOOH , ou seja, o dióxido de manganês é somente um intermediário pelo qual a espécie MnOOH é formada.

Estudos demonstraram que um aspecto importante da redução eletrocatalítica de oxigênio na superfície de óxidos de manganês é a sensibilidade deste processo frente à estrutura cristalográfica do catalisador. Em seu trabalho Cao et al. [13] estudaram o comportamento eletrocatalítico e eletroquímico de diferentes estruturas de MnO_2 e,

concluíram que a escala de atividade para esses óxidos apresenta a seguinte ordem: $\beta\text{-MnO}_2 < \lambda\text{-MnO}_2 < \gamma\text{-MnO}_2 < \alpha\text{-MnO}_2$.

Dois processos têm sido atribuídos a atividade catalítica dos óxidos de manganês [13,15], a de desproporcionamento do peróxido de hidrogênio formado como intermediário reacional (ou como parte do produto final), e a redução de Mn^{4+} para Mn^{3+} seguido pela transferência eletrônica do Mn^{3+} para o oxigênio. Esses dois processos são mostrados nas seguintes reações[15]:

As diferenças de atividade eletrocatalítica frente à reação de redução de oxigênio entre as diferentes estruturas cristalográficas do MnO_2 são justificadas em função de variações de sítios ativos superficiais (Mn^{3+}) encontradas nos diferentes tipos de estruturas consideradas.

As diferentes atividades dos óxidos de manganês frente à RRO em função das diferentes estruturas cristalográficas têm sido atribuídas a variações na quantidade de sítios ativos superficiais (Mn^{3+}) observadas para os diferentes tipos de estruturas consideradas [13]. Nesse caso, os óxidos com estrutura do tipo α são os que possuem maior densidade de sítios ativos superficiais. Estas diferenças na quantidade de sítios ativos disponíveis estão ligadas ao tipo de ordenamento e disposição geométrica dos átomos no retículo cristalino das diferentes estruturas cristalográficas dos óxidos de manganês considerados.

Entretanto, é preciso observar que a concentração superficial de cátions Mn^{3+} no contexto considerado é a expressão da área superficial do catalisador a qual é muito difícil de avaliar pela complexidade estrutural desses materiais.

2 ESTADO DA ARTE

Inúmeros trabalhos são apresentados na literatura sobre o uso de MnO_2 como catalisador para a RRO em meio alcalino. Wen et al. usaram um híbrido de dióxido de manganês e nanofolhas de grafeno como alternativa de catalisador catódico para a reação de redução de oxigênio em células à combustível microbial (MFC) [16]. Por sua vez, Wang et. al reportaram a síntese hidrotérmica de dióxido de manganês e sua aplicação como suporte de nanopartículas de platina para a reação de redução de oxigênio [17]. O trabalho de Kalubarme et. al demonstrou que $\alpha\text{-MnO}_2$ na forma de nano bastões apresentou atividade catalítica para a dissociação de HO^{2-} formado durante redução de oxigênio em solução de KOH [18]. Ding [19] fez uma eletrodeposição de partículas de cobalto em uma superfície de óxidos de manganês para cobertura de eletrodo de grafite e uso na reação de redução de oxigênio. A atividade frente à reação de redução de oxigênio (RRO) de óxido de grafeno intercalado com uma camada de óxidos de manganês, em meio alcalino foi demonstrada por Park et. al [20]. Já Lima e colaboradores estudaram a reação de redução de oxigênio em meio de KOH de óxidos de manganês, preparados por decomposição térmica, suportados em carbono Vulcan [21].

Foram reportados efeitos significativos de incremento na atividade eletrocatalítica frente à RRO em catalisadores baseados em óxidos de manganês modificados pela inserção de cátions metálicos[22]. Bedzicka et al [23] sintetizaram MnO_x por precipitação, em suspensão de carbono *black* a partir de KMnO_4 . Compósitos dopados foram obtidos pela adição de Ca, Mg, Ni e outros íons ao meio reacional. Dos compósitos dopados, o dopado com Ni mostrou a melhor estabilidade em ciclos de carga/descarga. Essa estabilidade não é melhorada dos metais dopantes de maior valência como Bi, Pb e Ti, que são em geral usados para aumentar a ciclabilidade dos óxidos de Mn, mas muito provavelmente pela cristalinidade pobre do compósito e sua particular estrutura em camadas nano metálicas. Compósitos de MnO_x/C foram preparados por Klápste et al [24] por redução do KMnO_4 e dopados com Ca(II), Mg(II), Ni(II), Bi(III) e Cr(III) e foram testados como catalisadores para redução de oxigênio em eletrólito alcalino. MnO_x dopado com metais de transição se mostrou levemente mais ativo que dopado com Ca(II) e Mg(II). Garcia e colaboradores [25] sintetizaram através de tratamento hidrotermal um catalisador de níquel-óxido de manganês suportado em carbono de alta área superficial para redução de oxigênio. Esse catalisador apresentou alta atividade para redução de oxigênio apesar de não ter registrado

completa redução. Um ponto importante é que a atividade não decai na presença de metanol, revelando a alta tolerância a metanol desse material.

Sendo assim, tornou-se interessante o estudo do efeito da dopagem de catalisadores baseados em óxido de manganês para investigação de possível melhoria promovida por esses dopantes na atividade eletrocatalítica desses materiais, que é um dos objetivos do presente trabalho.

3 OBJETIVOS

Os principais objetivos a serem desenvolvidos no presente trabalho são: o estudo das propriedades eletrocatalíticas do dióxido de manganês frente à reação de redução de oxigênio (RRO); promover modificações do referente óxido (neste trabalho utilizou-se o catalisador do tipo α -MnO₂ como material de referência) pela incorporação de metais não nobres (Cu e Bi) e avaliar o impacto dessas modificações em suas propriedades físico-químicas, tais como condutividade eletrônica, atividade eletrocatalítica frente à RRO e estabilidade em ciclos de carga e descarga.

O Cu e Bi foram escolhidos como dopantes, pois alguns estudos recentes obtiveram resultados interessantes no trabalho com esses cátions.

Um trabalho recente envolvendo o uso de dióxido de manganês na forma alotrópica criptomelano modificado com diferentes cátions (Cu, Co, Ni e Zn) como catalisador da reação de oxidação de CO na presença de H₂ mostram que após a modificação com esses cátions, a estrutura cristalográfica é mantida, mas as propriedades catalíticas dos compósitos são afetadas [26]. No caso da modificação com Cu, observa-se através das medidas de TPR (redução a temperatura programada) que esses compósitos se reduzem muito mais facilmente do que o criptomelano puro ou modificado com os outros metais de transição. Esta mudança na reatividade está relacionada com mudanças no calor de formação e eletronegatividade dos óxidos correspondentes [27]. Neste caso, a presença de Cu influenciou a reatividade devido à formação de ligações Mn-O-Cu. Por possuir maior eletronegatividade que o Mn, o Cu promoveu uma grande delocalização eletrônica, enfraquecendo a ligação Mn-O fazendo com que o compósito seja mais facilmente redutível.

Já a intenção ao modificar o óxido de manganês com bismuto é aumentar o tempo de vida útil do catalisador, evitando-se a formação de Mn₃O₄ (hausmanita) durante o funcionamento do dispositivo de conversão de energia. O problema é que a descarga de MnO₂ só é reversível se o produto final deste processo for MnOOH [28]. Porém, as condições de operação de AMFC ou baterias metal-ar favorecem a redução posterior do óxi-hidróxido levando à formação de Mn(OH)₂ que na recarga produz óxidos inativos e não-eletroativos (hausmanita). A adição de óxido de bismuto modifica o mecanismo de oxi-redução do MnO₂ tornando possível a reoxidação do hidróxido de manganês para produtos eletroquimicamente ativos [29].

Os efeitos desta modificação na atividade eletrocatalítica frente à Reação de Redução de Oxigênio, até o presente momento, não foi efetivamente avaliada, e é um dos objetivos deste trabalho de Mestrado.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes e soluções utilizados

Todas as soluções utilizadas foram preparadas com água purificada através um sistema Barnstead Nanopure (resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). Estão listados a seguir os reagentes que foram utilizados no desenvolvimento do presente trabalho: $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ P.A., (Merck), Shawinigan acetylene black (Gulf Oil Chemicals Company), KMnO_4 , P.A., 99% (Merck), HNO_3 , P.A., 65% (Merck), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ P.A. (Sigma-Aldrich), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ P.A. (Sigma-Aldrich), KOH , P.A., 88% (J.T. Baker), H_2SO_4 , P.A. 98% (J.T. Baker), N_2 , 5.0 (AGA), O_2 , grau analítico, 99.99% (White Martins), solução de Nafion[®] (5% em álcool isopropílico, Sigma-Aldrich).

4.2 Síntese dos catalisadores de MnO_2 :

Dióxido de manganês de estrutura $\alpha\text{-MnO}_2$ foi sintetizado e em seguida misturado fisicamente com pó de carbono, obtendo um produto final na proporção de 50% em massa de óxido metálico em relação à massa de carbono. O dióxido de manganês foi preparado similarmente ao método usado por DeGuzman e colaboradores [30], que envolve basicamente o refluxo de uma solução de KMnO_4 e Mn^{2+} : uma solução composta de 5,89g de KMnO_4 em 100 mL de H_2O ultrapura foi adicionada a uma solução de 8,8g de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em 30 mL de H_2O e 3 mL de HNO_3 concentrado. Nestas condições, o produto de interesse MnO_2 é produzidos a partir do permanganato de acordo com a reação:

Essa solução foi submetida a um processo de refluxo a uma temperatura de 100°C por 24 horas, e o produto final foi filtrado, lavado exaustivamente com água e seco a 120°C em forno em atmosfera convencional. Paralelamente, a mesma síntese foi realizada adicionando-se determinada massa de pó carbono funcionalizado à solução em refluxo para nuclear e servir como suporte condutor do dióxido de manganês, mantendo-se a mesma proporção de 50% em massa do óxido em relação à massa de carbono. Os materiais preparados por esta metodologia receberam as denominações OMS-2 (catalisadores não suportados em pó de carbono) e OMS-2/C (catalisadores suportados em pó de carbono durante a etapa de refluxo).

4.3 Síntese dos catalisadores de MnO_2/C modificados com Cu e Bi:

Nas modificações dos catalisadores de estrutura $\alpha\text{-MnO}_2$ com Cu e com Bi, inseridos como cátions na estrutura, o procedimento experimental foi adaptado novamente da metodologia descrita por DeGuzman e colaboradores [30] conforme descrito em detalhes a seguir.

4.3.1 Síntese de $\alpha\text{-MnO}_2$ modificado com Cu

Uma solução composta de 5,89g de KMnO_4 em 100 mL de H_2O foi adicionada à uma solução contendo 8,8g de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em 30 mL de H_2O e 3 mL de HNO_3 concentrado. Em seguida, uma solução de CuSO_4 foi então adicionada à mistura anterior até que a concentração de Cu^{2+} atingisse o valor de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. As soluções foram mantidas em refluxo durante 24 horas, em seguida filtradas, lavadas exaustivamente com água e secas a 120°C . Para síntese do catalisador suportado, adicionou-se certa massa de pó de carbono à mistura reacional mantida em refluxo mantendo-se uma proporção de 50% em massa de carbono em relação à massa final do catalisador obtido. Os materiais preparados por esta metodologia receberam as denominações CuOMS-2 (catalisadores não suportados em pó de carbono) e CuOMS-2/C (catalisadores suportados em pó de carbono durante a etapa de refluxo).

4.3.2 Síntese do $\alpha\text{-MnO}_2$ modificado com Bi:

Uma solução contendo 5,89g de KMnO_4 em 100mL de H_2O foi adicionada à uma outra solução contendo 8,8g de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em 30mL de H_2O e 3mL de HNO_3 concentrado. Em seguida, certa massa de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi então adicionada à mistura anterior de modo que a concentração final de Bi^{3+} atingisse o valor de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. As soluções foram mantidas em refluxo durante 24 horas, em seguida foram filtradas, lavadas exaustivamente com água e secas a 120°C . Os catalisadores suportados em carbono foram sintetizados de acordo com o procedimento descrito acima para os demais materiais utilizando-se as concentrações indicadas acima e mantendo-se a mesma proporção de 50% de massa de óxido em relação à massa de pó de carbono. Os materiais preparados por esta metodologia receberam as denominações de BiOMS-2 (catalisadores não suportados) e BiOMS-2/C (catalisadores suportados em pó de carbono durante a etapa de refluxo).

4.4 Caracterizações dos catalisadores

A caracterização estrutural dos catalisadores sintetizados foi realizada pela técnica de difração de raios X utilizando-se um difratômetro Rigaku Rotoflex RU 200B equipado com uma fonte de radiação CuK_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), operando a 50 kV e 100 mA no modo de varredura contínua a uma taxa de 2° min^{-1} . A caracterização morfológica dos materiais produzidos foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando-se um equipamento LEO modelo 440 e por microscopia eletrônica de transmissão (MET) utilizando-se um microscópio FEI Tecnai F20 operando a 200 kV. Finalmente, as composições químicas de todos os catalisadores sintetizados no presente trabalho foram determinadas por medidas de energia dispersiva de raios X usando um equipamento Link Analytical QX 2000 equipado com um detector espectrofotométrico Hitachi Z-8100.

4.5 Caracterização Eletroquímica dos catalisadores

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, um potenciostato Autolab PGSTAT30 equipado com um módulo de eletrodo de disco-anel rotatório, sendo os experimentos programados no software GPES. Um eletrodo de mercúrio/óxido de mercúrio (Hg/HgO) foi utilizado como eletrodo de referência e um eletrodo de platina com 2 cm^2 de área geométrica foi usado como eletrodo auxiliar. Os eletrodos de trabalho foram construídos na forma de camada ultrafina porosa [31] depositando-se $28 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ de óxido sobre a superfície do disco de carbono vítreo de um eletrodo de disco-anel rotatório da Pine Instruments constituído por um disco de carbono vítreo central ($0,2475 \text{ cm}^2$ de área geométrica) e um anel de Pt e com um coeficiente de coleção $N = 0,22$ calculado experimentalmente em uma camada ultrafina porosa de pó de carbono depositado sobre o disco de carbono vítreo utilizando-se o par redox ferrocianeto de potássio/ferricianeto de potássio.

No sistema de eletrodos de disco-anel rotatório, o anel composto de platina foi utilizado como um sensor para detecção do peróxido de hidrogênio, produzido no eletrodo de trabalho como produto da RRO, aplicando-se um potencial constante de $0,1 \text{ V vs. Hg/HgO}$. Neste potencial a corrente de redução de oxigênio é desprezível.

A técnica da voltametria cíclica foi utilizada para a caracterização das propriedades eletroquímicas e avaliação da estabilidade dos catalisadores sintetizados. Os estudos voltamétricos foram realizados no intervalo de potencial de $-0,9$ a $0,3 \text{ V vs. Hg/HgO}$ a uma velocidade de varredura de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Os testes de estabilidade foram efetuados na mesma

faixa de potencial e mesma velocidade de varredura mediante a realização de 100 ciclos voltamétricos em atmosfera inerte de N₂.

As curvas de polarização referentes à RRO foram obtidas por voltametria de varredura linear a 3 mV.s⁻¹ de modo a minimizar as elevadas correntes capacitivas associadas aos tipos de materiais utilizados. Os experimentos foram realizados em regime hidrodinâmico utilizando-se o sistema de eletrodos de disco-anel rotatório descrito acima em diferentes velocidades de rotação. As velocidades de rotação do eletrodo foram controladas por um equipamento AFMSRE/ASR da Pine Instruments Co. System.

As medidas de resistividade/conductividade elétrica, foram realizadas utilizando-se um medidor/fonte Keithley modelo 2430 com a amostra colocada num criostato Janis modelo CCS-150.

5 Resultados e discussões

5.1 Caracterizações Físico-químicas e Estruturais dos Catalisadores

5.1.1 Difração de raios X

As propriedades estruturais dos diferentes catalisadores não suportados foram avaliadas por análise dos respectivos difratogramas de raios-X apresentados na Figura 2. Nesta mesma figura os picos de difração de um sistema de referência foram incluídos para facilitar as análises e comprovar o sucesso das sínteses realizadas.

Todos os materiais apresentam padrões de difração semelhantes com picos de difração aproximadamente nas mesmas posições e com intensidades relativas semelhantes.

Os picos de difração dos catalisadores apresentados Figura 2 foram perfeitamente indexados pelo sistema tetragonal (grupo espacial $I4/m$) correspondentes a uma fase cristalina do tipo $\alpha\text{-MnO}_2$, em concordância com os valores de referência da ficha cristalográfica #44-0141 do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) conforme observado pelos dados experimentais apresentados na Tabela 2. O processo de indexação dos dados estruturais, assim como o cálculo dos parâmetros de rede refinados foi efetuado com o auxílio do software Checkcell [32].

Figura 2. Difratogramas de raios X dos catalisadores de dióxido de manganês puros e modificados obtidos por varredura contínua a $2^\circ.\text{min}^{-1}$.

Observa-se pelos valores apresentados na Tabela 2 que todos os catalisadores apresentam parâmetros de rede semelhantes, exceto o material BiOMS-2. Os valores

obtidos para este material sugerem uma expansão do volume da célula unitária indicando que alguns cátions de Mn foram substituídos por Bi^{3+} , cujo raio iônico é maior que os raios iônicos dos cátions de Mn. Os cálculos dos valores de tamanho médio de cristalito apresentados na mesma tabela, também são coerentes com essas considerações, apresentando um valor maior para o BiOMS-2, devido à inserção de cátions de bismuto que tem um tamanho maior do que os cátions de manganês. O cálculo do tamanho médio de cristalito foi efetuado pelo método Williamson-Hall [33] após ajuste do perfil experimental pelo software Fityk.

Tabela 2. Parâmetros estruturais e parâmetros de rede refinados dos catalisadores não suportados.

Catalisador	Sistema	Grupo Espacial	Parâmetros de Rede / nm		Tamanho médio de cristalito/ nm
			a=b	C	
$\alpha\text{-MnO}_2(\text{pdf}\#41\text{-}141)$	Tetragonal	14/m	0,97847	0,28630	-
OMS-2	Tetragonal	14/m	0,97977	0,28534	7,3
CuOMS-2	Tetragonal	14/m	0,97394	0,29131	7,1
BiOMS-2	Tetragonal	14/m	0,98097	0,28486	8,6

Nenhum pico de difração referente a algum composto contendo cobre ou bismuto é observado nos difratogramas, em concordância com os resultados reportados por DeGuzman e colaboradores [30], os idealizadores desta metodologia de preparação.

A Figura 3 apresenta uma comparação entre os difratogramas de raios X dos catalisadores CuOMS-2 e CuOMS-2/C. Nota-se que ambos os materiais possuem características estruturais semelhantes, porém no caso de CuOMS-2/C observa-se um pico de difração adicional em torno de 26° no difratograma que é associado ao plano (002) da fase hexagonal do suporte de carbono.

Figura 3. Comparação dos difratogramas de raios X dos catalisadores CuOMS-2 e CuOMS-2/C obtidos por varredura contínua a $2^\circ.\text{min}^{-1}$.

Nota-se também que os picos de difração do catalisador CuOMS-2 são relativamente mais largos que os picos do catalisador suportado em carbono, indicando que o catalisador não suportado é formado por cristalitos de menores dimensões que o suportado.

5.1.2. Determinação da composição química por EDX

Na Tabela 3 são apresentados os resultados das diferentes composições químicas dos catalisadores estudados obtidos pela técnica de EDX. Os resultados apresentados correspondem à média geométrica de três pontos distintos obtidos para cada amostra analisada.

Todos os constituintes esperados para cada catalisador analisado estão presentes em diferentes proporções. É preciso levar em consideração que a técnica de energia dispersiva de raios X utilizada para análise química dos catalisadores é semi-quantitativa e, portanto, os valores apresentados são apenas uma estimativa das quantidades percentuais de cada elemento presente nas diferentes amostras.

Tabela 3. Composição química dos catalisadores OMS-2 puros e modificados com cobre e bismuto, determinada pelas medidas de energia dispersiva de raios X.

Óxidos	% atômica					
	O	Mn	S	C	Cu	Bi
OMS-2	70,18	25,87	3,98	-	-	-
OMS-2-Cu	67,08	30,30	2,38	-	0,23	-
OMS-2-Cu/C	8,63	2,83	0,37	88,13	0,04	-
OMS-2-Bi	66,18	30,70	2,75	-	-	0,36

O dióxido de manganês pode formar um grande número de estruturas pela combinação de unidades do tipo OMS (Octahedral Molecular Sieve), onde estruturas octaédricas MnO_6 com vértices compartilhados e conectados formam estruturas de diferentes dimensões. Algumas destas estruturas são apresentadas esquematicamente na Figura 5. A estrutura na forma de túneis com dimensões (2 x 2) é conhecida como α - MnO_2 . Estudos demonstraram o túnel da estrutura do α - MnO_2 geralmente contém espécies adicionais, como cátions (K^+ , Pb^{2+} , Ba^{2+} , etc) ou moléculas de H_2O . A presença dessas espécies dentro da estrutura do α - MnO_2 , permite a construção de α - MnO_2 com propriedades controladas. Dependendo de quais espécies estão presentes, α - MnO_2 é conhecido por diferentes nomes, como por exemplo a holandita (quando o cátion Ba^{2+}

está presente na estrutura do túnel) ou o criptomelano (cátions K^+ inseridos na estrutura) [34].

Figura 4. a-) Holandita (espécies Ba^{2+} presentes na estrutura). b-) Criptomelano (presença de espécies K^+). [35,36]

Figura 5. A) Estrutura do α - MnO_2 , com os átomos de Mn mostrados em roxo e o padrão de octaedros de oxigênio em vermelho. B) Estrutura atômica do α - MnO_2 , onde o cátion K^+ ocupa a posição em verde do túnel de dimensão (2×2) [37].

Na Tabela 3 vemos as diferentes composições químicas dos catalisadores CuOMS-2, CuOMS-2/C, BiOMS-2 e BiOMS-2 /C e em todos esses materiais apenas pequenas quantidades de Cu ou Bi foram detectadas o que está de acordo com o esperado e em concordância com os resultados de DeGuzman e colaboradores e de Hernandez e

colaboradores [30,38]. De acordo com os autores, materiais preparados por esta metodologia devem possuir baixas quantidades de cobre, o qual é inserido na estrutura como o cátion central do túnel (2x2) do dióxido de manganês na forma alpha. No caso dos materiais modificados com bismuto, que foram preparados de acordo com a mesma metodologia, observa-se o mesmo comportamento.

5.1.3. Microscopia eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada para avaliar as propriedades morfológicas dos materiais preparados. Na Figura 6 apresentam-se as imagens de MET obtidas para o catalisador OMS-2 e OMS-2/C.

Figura 6. Imagens de MET da superfície dos catalisadores A-) OMS-2 com aumento de 230 K; B-) OMS-2/C com aumento de 19,5 K.

Na Figura 6A, é possível observar que o catalisador de dióxido de manganês na forma α (OMS-2) é formado por nanopartículas na forma de bastões com dimensões que variam entre 50 e 100 nm. Chen e colaboradores [39] obtiveram partículas de α -MnO₂ com essas mesmas dimensões e com características morfológicas similares onde foi utilizada uma metodologia em que o dióxido de manganês foi suportado em nanotubos de carbono. As imagens da Figura 6B mostram que as nanopartículas de α -MnO₂ se depositam sobre o pó de carbono na forma de pequenos aglomerados espalhados por toda a superfície.

Para a análise das características morfológicas dos catalisadores do tipo α -MnO₂ modificados com cobre e bismuto, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), como mostra a Figura 7.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores não suportados em carbono (OMS-2, CuOMS-2 e BiOMS-2), mostram claramente, em todos esses materiais citados, a presença de aglomerados de partículas no formato de bastões com dimensões nanométricas, típicos do óxido de manganês com estrutura α . Nota-se, portanto, que a modificação com os metais Cu e Bi dos catalisadores não-suportados, não afeta as características estruturais e tampouco influencia nas propriedades morfológicas dos mesmos. Portanto, espera-se que os diferentes materiais não suportados estudados apresentem valores similares de áreas superficiais.

As imagens 7c e 7g, referentes ao óxido de manganês modificado com cobre e suportado em pó de carbono não permite uma distinção muito boa das partículas do suporte de carbono e do catalisador CuOMS-2, uma vez que as imagens relativas ao catalisador e ao suporte apresentam características de contraste muito similares. Igualmente se observa o mesmo efeito para o catalisador BiOMS-2, razão pela qual as imagens correspondentes não foram apresentadas. Todavia, pela similaridade dos difratogramas de raios X apresentados na Figura 7 para os catalisadores suportados e não suportados, espera-se que estes apresentem características morfológicas muito parecidas, ou seja, bastões com dimensões nanométricas dispersos no suporte de carbono.

Figura 7. Imagens das superfícies dos catalisadores obtidas por MEV: a) e e) OMS-2; b) e f) CuOMS-2 ; c) e g) CuOMS-2/C; d) e h) OMS-2-Bi.

5.2. Avaliação das Propriedades Eletroquímicas dos Catalisadores

5.2.1. Avaliação por Voltametria Cíclica

O comportamento eletroquímico dos catalisadores de dióxido de manganês em meio alcalino, submetidos a vários ciclos voltamétricos, é caracterizado pela formação de diferentes produtos que resultam em uma mudança estrutural dos materiais envolvidos. As Figuras 8 e 9 apresentam os perfis voltamétricos, obtidos após 03 ciclos, dos catalisadores de dióxido de manganês, puros e modificados com cobre e bismuto, em solução de KOH 1,0 mol L⁻¹ saturada com nitrogênio a uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

Figura 8. Voltamogramas cíclicos dos catalisadores OMS-2, BiOMS-2 e CuOMS-2 ancorados em carbono Shawinigan, obtidos em solução de KOH 1,0 mol L⁻¹ saturada com N₂ a 10 mV.s⁻¹.

Nota-se na Figura 8 que para os voltamogramas de OMS-2-Cu/C e de OMS-2/C as curvas são caracterizadas pela presença de diversos picos voltamétricos em distintas faixas de potencial que são associados a uma série de processos redox relacionados com a formação de diferentes produtos com estrutura cristalográfica característica e associadas com o tipo de estrutura inicial do dióxido de manganês [15, 40-43]. Os domínios de estabilidade para alguns produtos superficiais formados nas reações de oxirredução são indicados na figura de acordo com o resultado de alguns trabalhos publicados previamente na literatura [15, 40-43]. Cabe ressaltar que independente do tipo de estrutura inicial do dióxido de manganês utilizado, quando este material é completamente descarregado e novamente recarregado inicia-se um processo de transformação estrutural onde dióxido de manganês com estrutura lamelar (δ-MnO₂) se acumula na superfície do eletrodo a cada

ciclo, a partir do qual é gerado um subproduto eletroquimicamente inativo, Mn_3O_4 , que leva a uma perda irreversível de atividade eletroquímica do catalisador utilizado [44].

Observa-se na Figura 8 que o comportamento voltamétrico do catalisador BiOMS-2/C difere consideravelmente dos demais casos. Os picos voltamétricos são menos intensos e um pico adicional é observado em torno de 0,5 V vs. Hg/HgO. As mudanças observadas no perfil voltamétrico do catalisador BiOMS-2/C estão relacionadas com interações que ocorrem entre os íons Bi^{3+} e as diferentes espécies formadas durante o processo de carga/descarga do dióxido de manganês. Na presença de íons Bi^{3+} , o processo de carga/descarga ocorre simultaneamente com a dissolução/incorporação de íons K^+ do/no retículo cristalino do catalisador e este processo estabiliza a estrutura do tipo lamelar durante a carga resultando no comportamento voltamétrico diferenciado observado na Figura 8 [45]. O pico anódico em 0,5 V vs. Hg/HgO está associado com processos redox envolvendo o bismuto [46].

A Figura 9 mostra o perfil voltamétrico dos catalisadores não suportados em pó carbono (terceiro ciclo voltamétrico).

Figura 9. Voltamogramas cíclicos dos catalisadores OMS-2, BiOMS-2 e CuOMS-2, obtidos em solução de KOH 1,0 mol L⁻¹ saturada com N_2 a 10 mV.s⁻¹.

Na ausência do suporte condutor de carbono, os perfis voltamétricos mudam drasticamente. Os picos voltamétricos associados aos processos de redução-oxidação são totalmente inibidos e a intensidade de corrente dos voltamogramas diminuem consideravelmente nos catalisadores OMS-2 e CuOMS-2, o que evidencia o caráter semiconductor destes materiais. No caso do catalisador BiOMS-2, observa-se um

considerável acréscimo na intensidade de corrente comparativamente aos demais materiais não suportados, e a presença de picos voltamétricos razoavelmente definidos na varredura reversa que são atribuídos respectivamente aos processos de formação de MnOOH , Mn_2O_3 e $\text{Mn}(\text{OH})_2$ de acordo com os limites de estabilidade indicados na Figura 8.

Este é um resultado muito significativo, pois indica que a dopagem de MnO_2 com Bi^{3+} aparentemente leva a um aumento na condutividade do material e este efeito é altamente positivo quanto à utilização deste material como catalisador do cátodo de células a combustível, especialmente visando possível eliminação do suporte de carbono o que influi diretamente no mecanismo da RRO conforme será discutido mais adiante.

Visando comprovar o possível aumento da condutividade do óxido de manganês pela dopagem com bismuto, foram realizadas medidas de resistividade dos materiais em determinadas temperaturas. A Figura 10 mostra a curva de resistividade vs. Temperatura na faixa de 100K-300K. As medidas foram realizadas com os materiais na forma de pastilhas com 3 mm de diâmetro as quais foram prensadas aplicando-se 500 Kgf. Os contatos foram feitos com tinta prata condutora colocados nas duas faces opostas das pastilhas. As medidas foram realizadas durante o aquecimento a uma taxa de 4 K/min, aplicando-se uma corrente de 5nA.

Figura 10. Curvas de resistividade vs. Temperatura para as amostras BiOMS-2, CuOMS-2 e OMS-2.

É possível observar que em temperatura ambiente (300K), a condutividade (inverso da resistividade) do Bi-OMS-2, é cerca de uma ordem de grandeza maior do que a observada para as demais amostras.

O valor de resistividade observado em temperatura ambiente, para o OMS-2, é mais elevado do que o reportado por Sato et. al.[47] para monocristais de $\text{K}_{1,5}(\text{H}_3\text{O})_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ ($0 < x < 0,5$). No caso do OMS-2, temos uma amostra policristalina, e a resistência medida é

a combinação em série das resistências dos grãos de policristais e das fronteiras de grão, o que contribui para o aumento da resistividade total.

Mudanças na condutividade eletrônica de catalisadores da RRO do tipo dióxido de manganês modificados pela incorporação dos metais Ni, Mg e Zn têm sido relatadas na literatura por Vondrak e colaboradores [22]. Esse trabalho conclui que no processo de dopagem, duas influências conflitantes do dopante estavam em ação: O aumento da condutividade elétrica devido ao aumento do número de portadores de carga, e a ocupação das posições A do espinélio AB_2O_4 , que por outro lado, pode causar a diminuição da mobilidade elétrica e diminuição das posições disponíveis para intercalação das espécies móveis. No referido trabalho, as modificações foram efetuadas mediante um acréscimo substancial dos metais modificadores no processo de síntese dos compósitos o que acarreta num efeito adicional, além do aumento de condutividade, que é a inibição parcial do processo de intercalação de prótons na etapa de redução de MnO_2 para $MnOOH$. Em outras palavras, a adição de uma quantidade elevada de metais modificadores pode acarretar numa diminuição da atividade eletroquímica do dióxido de manganês.

A incorporação de pequenas quantidades de Bi^{3+} (em nível de dopagem) ao MnO_2 , como no presente caso, resulta num incremento da condutividade eletrônica pela provável formação de um semicondutor extrínseco do tipo p. A formação deste tipo de semicondutor ocorre por um processo denominado de dopagem substitucional no qual o átomo do dopante, no caso Bi^{3+} , substitui um átomo do semicondutor na rede cristalina. O cátion dopante possui uma banda receptora vazia que recebe elétrons dos átomos da banda de valência do semicondutor aumentando o número de vacâncias, o que resulta num acréscimo de condutividade eletrônica. Num semicondutor do tipo p, os portadores majoritários são as vacâncias. O mecanismo de formação de um semicondutor do tipo p por dopagem substitucional é ilustrado esquematicamente na Figura 11 para um semicondutor tetravalente genérico A dopado com um cátion trivalente genérico B.

Figura 11. Formação de um semiconductor extrínseco do Tipo p por dopagem substitucional.[48]

5.2.2. Redução eletroquímica do oxigênio

Curvas de polarização para a RRO obtidas com eletrodo de disco anel rotatório a 900 rpm para os diferentes materiais estudados e as correspondentes correntes para oxidação de peróxido HO_2^- no anel são representadas na Figura 12. Para efeito comparativo, são também apresentadas na figura as curvas de polarização para do catalisador comercial, Pt/C 20% (Etek) e do pó de carbono usado como suporte para as partículas de catalisador.

Tanto o catalisador comercial de Pt/C 20% (Etek) como o catalisador de carbono são materiais de referência e catalisam a RRO em meio alcalino pelo mecanismo via 4 elétrons e pelo mecanismo peróxido via 2 elétrons, respectivamente e foram incluídos nas curvas de polarização para efeitos de comparação.

É possível observar nas Figuras 12a e 12b que para os catalisadores OMS-2 e OMS-2-Cu, a transferência eletrônica é bastante dificultada resultando numa baixa atividade catalítica. Notadamente, as curvas apresentam elevado efeito ôhmico associado com o caráter semiconductor dos materiais utilizados como catalisadores. Este fato fica ainda mais evidente quando esses mesmos materiais são suportados em carbono (OMS-2/C e OMS-2-Cu/C). Um considerável incremento nas atividades eletrocatalíticas dos

respectivos materiais é observado para a RRO, embora ainda possuam menor atividade global que o catalisador comercial Pt/C 20% (Etek).

Figura 12. Curvas de polarização para a reação de redução de oxigênio obtidas a 3 mV.s^{-1} em solução aquosa de KOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ saturada com oxigênio em diferentes catalisadores: A) catalisadores suportados e não suportados; B) catalisadores OMS-2 não suportados; C) Gráfico de porcentagem de peróxido gerado.

Dos materiais sintetizados, o dióxido de manganês modificado com bismuto, OMS-2-Bi, mostrou um comportamento diferenciado. Como é possível observar pelas curvas da Figura 12a, o catalisador OMS-2-Bi, mesmo sem o suporte de carbono, apresentou uma considerável atividade eletrocatalítica frente à RRO, próxima à dos óxidos suportados em carbono. Embora esse material tenha apresentado uma atividade eletrocatalítica inferior a obtida com Pt/C (Etek), ele apresentou a vantagem de produzir uma quantidade consideravelmente menor de peróxido como pode ser observado na figura 12c.

O impacto causado pela utilização de pó de carbono como um suporte condutor de alta área superficial para os óxidos de manganês na RRO é um aspecto que requer uma análise mais detalhada. Primeiramente, fica claro nas curvas da Figura 10 que o uso de OMS-2 e OMS-2-Cu como catalisadores não suportados para a RRO é inviável. Por outro lado, OMS-2-Bi apresenta um desempenho satisfatório, mesmo que quando comparado com os catalisadores de MnO_2 suportados estes apresentem um desempenho um pouco superior na região de controle cinético [49].

Fica evidente também ao analisar a Figura 12c que o incremento observado na quantidade de peróxido de hidrogênio formado nos catalisadores suportados é uma contribuição do carbono que ocorre pela eletrocatalise da RRO na superfície deste material.

Ao suportar o catalisador OMS-2-Bi em pó de carbono, não é observado aumento significativo na atividade eletrocatalítica frente à reação de redução de oxigênio, entretanto, observa-se um aumento considerável de peróxido de hidrogênio formado, conforme indica as magnitudes de corrente de oxidação no anel relativas a este material. A

Figura 12c mostra claramente que a adição de carbono acarreta num aumento significativo na quantidade de peróxido formado.

Diferentes quantidades de peróxido de hidrogênio foram produzidas em todas as superfícies electrocatalíticas estudadas. O número de elétrons envolvidos na RRO em todos os materiais estudados confirma este fato conforme pode ser observado pelas curvas apresentadas na Figura 13.

Figura 13. Número de elétrons transferidos por molécula de oxigênio em diferentes catalisadores para a RRO em solução de KOH 1,0 mol.L⁻¹.

Nas curvas apresentadas na Figura 13, o número de elétrons (n) envolvidos na RRO pode ser obtido a partir de curvas hidrodinâmicas utilizando-se um procedimento descrito por Roche e colaboradores [49]. A seguinte relação é utilizada para a realização do cálculo:

$$n = \frac{4|I_D|}{|I_D| + \frac{I_R}{N}}$$

Onde I_D é a corrente medida no disco, I_R a corrente no anel e N é o coeficiente de coleção e n o número de elétrons. Na Figura 13 não foram incluídas as curvas de polarização correspondentes aos catalisadores OMS-2 e OMS-2-Cu em função do elevado efeito resistivo apresentado pelos mesmos, razão pela qual não é possível analisá-las adequadamente utilizando-se o procedimento descrito acima.

O peróxido de hidrogênio produzido na RRO catalisada pelos materiais estudados pode ser o resultado da interação do oxigênio molecular com duas superfícies distintas, o suporte de carbono ou o catalisador. A influência do suporte de carbono na formação de peróxido de hidrogênio na RRO em meio alcalino catalisada por Pt/C com diferentes cargas de Pt foi relatado por Ticianelli e colaboradores [50]. Demonstrou-se que diminuindo a carga de Pt o número de elétrons envolvidos na RRO também diminui, ao mesmo tempo que maiores quantidades de peróxido de hidrogênio são formadas. Um

efeito parecido é observado no presente caso, onde o aumento da carga de catalisador resulta numa diminuição da quantidade de peróxido formado, como é o caso do catalisador BiOMS-2.

Por outro lado, dióxido de manganês pode também participar diretamente da geração de peróxido de acordo com o mecanismo de reação representado pelas reações (5) a (7) [51].

Este aspecto pode ser melhor compreendido lembrando-se que o mecanismo da RRO depende do tipo de interação que a molécula de oxigênio tem com a superfície do catalisador [51].

Sendo os modelos de adsorção para a molécula de O₂ com um sítio ativo de Platina, os modelos Pauling, Ponte e Griffiths descritos resumidamente [52] abaixo:

Modelo de Pauling :

A molécula de oxigênio interage usando seus orbitais 2 π com o orbital 5d_z² vazio de um átomo de platina, mas nesse caso em uma posição *end-on* e não lateralmente, como é o caso no modelo de Griffiths. O eixo da molécula de O₂ é perpendicular à superfície do catalisador e a molécula não sofre dissociação. Devido à redução parcial, a reação ocorre via peróxido (reação via 2 elétrons).

Modelo de Griffiths:

Neste modelo, a molécula de oxigênio interage lateralmente, usando seus orbitais de ligação 2 π com o orbital vazio 5d_z² do átomo de Pt. Ligações dos orbitais anti-ligantes 2 π^* do O₂ com os orbitais 5d_{xz} ou 5d_{yz} parcialmente preenchido da Pt também estão envolvidos. Devido à forte interação metal-oxigênio, o comprimento de ligação O-O é aumentado e consequentemente, a força da ligação diminui. Se a interação é suficientemente forte, a molécula de O₂ adsorve dissociativamente. A reação então segue a via 4 elétrons.

Modelo de Ponte:

Este tipo de adsorção é muito semelhante ao modelo Griffiths. A diferença é que os dois sítios de adsorção metálicas com orbitais 5d parcialmente preenchidos são obrigatórios.

A figura 14 resume os modelos de adsorção acima descritos.

Figura 14. Três modelos de adsorção de oxigênio. [52]

No caso da redução completa por $4e^-$, é sugerido que na superfície de MnO_2 a adsorção da molécula de O_2 ocorra pela configuração de ponte [49] acarretando na total dissociação da molécula

A redução por $2e^-$ só pode ser satisfatoriamente justificada se a interação do O_2 com a superfície do catalisador ocorrer pelo modelo de Pauling. Uma possível explanação para a existência deste tipo de interação da molécula de O_2 com a superfície do MnO_2 é a característica estrutural destes materiais. A estrutura destes compostos é formada por diferentes arranjos geométricos de unidades octaédricas MnO_6 que se combinam de diferentes modos dando origem aos diferentes arranjos cristalográficos existentes conforme ilustrado na Figura 15.

Figura 15. Estruturas cristalinas de α -, β -, γ -, δ - e λ - MnO_2 [53].

Uma característica comum destes materiais polimórficos é a presença de defeitos estruturais que influenciam diversas propriedades destes óxidos como, por exemplo, a atividade eletroquímica, fotocondutividade induzida [54], etc. Um modelo de vacância de cátions foi proposto por Ruetschi [55] para explicar como as presenças destes defeitos estruturais afetam algumas destas propriedades. O modelo assume que o sub-retículo de oxigênio é completo e que as vacâncias ocorrem apenas no sub-retículo de manganês. Os defeitos são manifestados como mudanças no estado de oxidação de Mn^{4+} para Mn^{3+} e como uma vacância de cátions de manganês. Prótons associados com o primeiro tipo de defeito são chamados de prótons de Coleman, enquanto que prótons associados com o segundo tipo são chamados de prótons de Ruetschi. Estas características podem ser sumarizadas em uma fórmula química para o modelo de Ruetschi:

Na formula acima, ∇ representa as vacâncias de cátion no retículo, x é a concentração de defeitos de Ruetschi e a concentração de defeitos de Coleman [56].

Quando dióxido de manganês é reduzido para MnOOH, as ligações Mn-O nos octaedros MnO₆ são afetadas formando um octaedro Mn³⁺O₆ distorcido (quatro ligações Mn-O curtas e quatro longas). Estes efeitos são atribuídos a distorções Jahn-Teller e ligações de hidrogênio [57]. Apesar de apresentar estas distorções, a estrutural global do MnOOH não muda muito significativamente da estrutura do dióxido de manganês que a originou.

Assim, nas vizinhanças dessas vacâncias, a molécula de oxigênio não pode se adsorver na superfície de MnOOH pela configuração de ponte. Nestes sítios, apenas a configuração de Pauling é favorecida a qual, por sua vez, leva à redução parcial de oxigênio formando peróxido de hidrogênio. Além disso, cátions Mn³⁺ próximos das vacâncias devem possuir diferentes estados energéticos comparados com cátions distantes destes defeitos estruturais. As vacâncias em óxidos metálicos atuam como doadoras ou aceitadoras de elétrons [54], afetando as propriedades eletrônicas dos átomos localizados em sua vizinhança. Portanto, a adsorção de oxigênio nos cátions localizados nestas posições pode não ser favorecida levando à redução da molécula pelo mecanismo peróxido.

A corrente no anel, apresentada na Figura 13, indiretamente evidencia a ocorrência de um mecanismo paralelo de dois e 4e⁻. Em trabalhos publicados previamente [40], mostrou-se que o mecanismo de redução por 4e⁻ pode ocorrer por um processo de 2+2e⁻. Esta rota pode ser descrita por uma eletro-redução por dois elétrons, seguido pela decomposição química dos íons peróxido regenerando oxigênio nas vizinhanças do eletrodo. As moléculas de oxigênio formadas podem ser novamente reduzidas, produzindo peróxido, que resulta em um mecanismo global de quatro elétrons.

Para velocidades de rotação do eletrodo mais elevadas, o tempo de residência do peróxido de hidrogênio nas vizinhanças do eletrodo pode não ser grande o suficiente para a ocorrência da decomposição do peróxido na superfície do catalisador [15,40]. Do mesmo modo, algumas moléculas de oxigênio formadas na reação de decomposição podem não reagir na superfície do catalisador. Em ambos os casos o número de elétrons transferidos é dois e os valores de corrente limite difusional no disco acabam sendo menores do que o esperado. Por outro lado, as correntes no anel são maiores do que o esperado, uma vez que mais peróxido de hidrogênio é detectado por: (i) redução do oxigênio formado no processo de decomposição de peróxido e (ii) o peróxido não decomposto.

Na figura 13 é possível observar que os catalisadores não ancorados em carbono (OMS-2-Bi; OMS-2-Cu e OMS-2) apresentaram número de elétrons transferidos maiores

que o dos materiais ancorados em carbono e do próprio carbono, próximos a 04 elétrons. Este fato sugere que nesses materiais o mecanismo preferencial é a redução direta via 04 elétrons ou o mecanismo $2+2e^-$. No caso do carbono puro ou com catalisadores nele ancorados observa-se uma diminuição no número de elétrons transferidos, o que sugere que nesses materiais a ocorrência de mecanismo de 02 elétrons (em paralelo com o de 04 elétrons) é mais frequente do que nos materiais não ancorados em carbono.

Adicionalmente, a incorporação de Bi ou Cu nos óxidos de manganês acarreta numa diminuição do número de elétrons formados, uma vez que maiores quantidades de peróxido de hidrogênio são formadas na RRO. Existem duas possíveis explicações para este fato.

A primeira explicação está relacionada com a eficiência dos óxidos para decomposição química de peróxido. No caso de um mecanismo do tipo $2+2e^-$ a quantidade de oxigênio regenerado depende da fundamentalmente eficiência da superfície do catalisador de decompor quimicamente o peróxido de hidrogênio formado. A incorporação de Bi e Cu afeta diretamente esta propriedade resultando numa menor quantidade de oxigênio produzido a partir do peróxido de hidrogênio e conseqüentemente na diminuição do número de elétrons transferidos para o caso da RRO catalisada por CuOMS-2/C e BiOMS-2/C.

A segunda explicação está diretamente relacionada com o modo como os defeitos estruturais podem influir na determinação do mecanismo de reação seguido pela RRO discutido anteriormente. De acordo com o estudo reportado por Sokol'skii e colaboradores [56] a dopagem de MnO_2 com cátions Cu^{2+} influencia diretamente nas propriedades físico-químicas deste material. Materiais deste tipo apresentam maior proporção de cátions Mn^{3+} comparado com os óxidos puros.

Como resultado deste efeito, os óxidos dopados apresentam um número muito mais elevado de defeitos estruturais caracterizados pelas vacâncias de cátions. Este resultado corrobora diretamente com a proposta apresentada anteriormente para a contribuição dos defeitos estruturais na formação de peróxido de hidrogênio como produto da RRO catalisada por MnO_2 . Certamente um efeito similar, mas em menor proporção deve ser observado para os materiais do tipo BiOMS-2. Neste caso, nota-se um incremento da quantidade de peróxido formado em relação ao material puro, OMS-2, mas uma menor proporção do que aquela observada para o catalisador CuOMS-2.

5.2.3. Avaliação de estabilidade

Os catalisadores preparados foram submetidos a diversos ciclos de oxidação/redução para avaliação de suas estabilidades conforme ilustram as voltametrias cíclicas apresentadas na Figura 16. A realização destes diversos ciclos simula processos de carga e descarga dos catalisadores. Na medida em que o número de ciclos é incrementado os catalisadores perdem a atividade redox. A intensidade dos picos voltamétricos diminui continuamente até que o ciclo de número 40 é alcançado e a partir do qual os perfis são estabilizados e não mudam mais.

Figura 16. Testes de estabilidade dos catalisadores: a) BiOMS-2/C, b) CuOMS-2/C e c) OMS-2/C, efetuados por voltametria cíclica a 10 mV.s^{-1} em solução aquosa de KOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ saturada com nitrogênio.

A perda de atividade redox é seguida por um deslocamento dos potenciais de meia onda da RRO para potenciais mais negativos. Resultados comparativos mostrando o desempenho dos catalisadores OMS-2 puros e modificados com Cu e Bi para a RRO, antes e após as ciclagens são apresentados pelas curvas de polarização correspondentes na Figura 17.

Figura 17. Avaliação do desempenho eletrocatalítico dos materiais sintetizados para a RRO em KOH 1,0 mol.L⁻¹ após testes de estabilidade: a) BiOMS-2/C, b) CuOMS-2/C e c) OMS-2/C. $\omega = 1600$ rpm; $\nu = 3$ mV.s⁻¹

Nas curvas de polarização acima é possível observar que todos os materiais sofreram perda de atividade eletrocatalítica após as ciclagens, mas mostram também que o óxido modificado com bismuto diminuiu também a quantidade de peróxido de hidrogênio formado, ou seja, mostraram menor perda de atividade eletrocatalítica após os ciclos de oxidação/redução, comparativamente aos demais materiais estudados, que tiveram atividade catalítica reduzida, porém continuaram gerando praticamente a mesma quantidade de peróxido de hidrogênio que geravam antes das ciclagens.

A perda de atividade eletroquímica dos óxidos de manganês, como discutido anteriormente no presente trabalho, é causada por processos de transformação estrutural, que tem início quando este material é completamente descarregado e novamente recarregado, onde dióxido de manganês com estrutura lamelar ($\delta\text{-MnO}_2$) se acumula na superfície do eletrodo a cada ciclo, a partir do qual é gerado Mn_3O_4 , eletroquimicamente inativo, acarretando em perda irreversível de atividade eletroquímica do catalisador [44].

6 CONCLUSÃO

Óxidos de manganês com estrutura α -MnO₂ foram preparados na forma pura e modificados pela adição de Cu e Bi todos os quais foram utilizados como catalisadores da reação de redução de oxigênio em meio alcalino.

As caracterizações por difração de raios-X, comprovaram por meio das análises dos perfis dos difratogramas e dos parâmetros de rede e estruturais o sucesso da síntese do α -MnO₂. A ausência de picos de difração referente ao cobre e ao bismuto, no caso dos óxidos modificados com esses metais, indica o sucesso da dopagem em concordância com os resultados reportados por DeGuzman e colaboradores [30], idealizadores dessa metodologia de preparação.

A determinação da composição química pela técnica de energia dispersiva de raios-X, confirmaram a presença de cobre e bismuto nos óxidos modificados, um resultado que juntamente com os obtidos por DRX indicam o sucesso da dopagem.

A caracterização morfológica realizada por TEM e MEV dos materiais em estudo, demonstraram que todos apresentam a mesma morfologia, partículas no formato de bastões manométricos, típica do óxido de manganês com estrutura alfa com dimensões aproximadas de 50 a 100 nm de comprimento.

É possível concluir por esses dados, que a modificação do α -MnO₂ com os metais cobre e bismuto não afetou as características estruturais e também não influenciou as propriedades morfológicas desses óxidos.

A modificação do dióxido de manganês suportado em carbono com cobre não alterou significativamente o perfil voltamétrico do mesmo. Entretanto houve mudança no perfil voltamétrico no caso do Bi-OMS-2/C. Essas mudanças estão relacionadas com interações entre os íons Bi⁺³ e as diferentes espécies formadas durante o processo de carga/descarga do MnO₂.

Na ausência do suporte condutor de carbono, os picos voltamétricos dos catalisadores OMS-2 e Cu-OMS-2 foram totalmente inibidos e a intensidade de corrente dos voltamogramas diminuiu consideravelmente, evidenciando o caráter semicondutor desses materiais. Já o óxido dopado com bismuto, na ausência do suporte de carbono, apresentou maior intensidade de corrente em relação aos demais materiais sem o suporte de carbono, e presença de picos voltamétricos razoavelmente definidos na varredura reversa que são atribuídos aos processos de formação de MnOOH, Mn₂O₃ e Mn(OH)₂.

Esses resultados indicam que a dopagem de MnO_2 com Bi^{3+} aparentemente leva a um aumento na condutividade do material.

Medidas de resistividade vs. temperatura confirmaram o aumento da condutividade do óxido de manganês dopado com bismuto em relação aos demais materiais estudados neste trabalho.

As curvas de polarização para a RRO mostraram que sem o suporte de carbono, os materiais OMS-2 e CuOMS-2 apresentaram dificuldades na transferência eletrônica, resultando em baixa condutividade catalítica em comparação aos mesmos materiais suportados em carbono. É possível concluir então que o suporte de carbono proporcionou uma facilidade de transferência eletrônica que levou um aumento da atividade catalítica desses materiais (OMS-2 e CuOMS-2). Em contra partida, o carbono é material de referência para RRO via 2 elétrons, e assim levou a um incremento da geração de peróxido de hidrogênio, diminuindo assim a eficiência global da RRO de interesse catódico a células a combustível (mecanismo direto via 4 elétrons).

O material dopado com bismuto apresentou mesmo sem o suporte de carbono (de acordo com as curvas de polarização acima mencionadas), atividade catalítica comparável a dos óxidos suportados, com a vantagem adicional de que com a eliminação do suporte de carbono praticamente não houve geração de peróxido de hidrogênio e o mecanismo predominante da RRO foi o mecanismo direto via 4 elétrons, que é o mecanismo de interesse para a reação catódica das células a combustível.

Os cálculos do número de elétrons envolvidos na RRO dos materiais estudados confirmaram que, dentre todos os materiais estudados no presente trabalho o BiOMS-2 apresentou o melhor resultado como catalisador para o cátodo de células a combustível, com o mecanismo predominante sendo de fato a redução direta via 4 elétrons.

Assim, a dopagem com Bi^{3+} possibilitou a geração de um material baseado em MnO_2 com elevada atividade eletrocatalítica para RRO, a eliminação do suporte de carbono nesse material e com baixíssima geração de peróxido de hidrogênio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Carrette, L.; Friedrich, K. A.; Stimming, U. Fuel cells: Principles, types, fuels, and applications. **Chemphyschem**, v. 1 (2000), p. 162-193.
- [2] Barelli, L.; Bidini, G.; Gallorini, F and Ottaviano A. An energetic–exergetic analysis of a residential CHP system based on PEM fuel cell. **Applied Energy**, v. 88 (2011), p. 4334-4342.
- [3] Wee, J. H. Molten carbonate fuel cell and gas turbine hybrid systems as distributed energy resources. **Applied Energy**, v. 88 (2011), p. 4252-4263.
- [4] Paster, M. D.; Ahluwalia, R.K.; Berry, G.; Elgowainy, A.; Lasher, S.; McKenney, K. and Gardiner, G. Hydrogen storage technology options for fuel cell vehicles: Well-to-wheel costs, energy efficiencies, and greenhouse gas emissions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, (2011), p. 14534-14551.
- [5] Renouard-Vallet, G.; Saballus, M.; Schmithals, G.; Kallo, J. and Friedrich, K.A. Improving the environmental impact of civil aircraft by fuel cell technology: Concepts and technological progress. **Energy & Environmental Science**, v. 3 (2010), p. 1458-1468.
- [6] Appleby, A. J.; Foulkes, F. R. **Fuel cell handbook**. Van Nostrand Reinhold (1989). ISBN 9780442319267.
- [7] Ackermann, T.; Andersson, G.; Soder, L. Overview of government and market driven programs for the promotion of renewable power generation. **Renewable Energy** v. 22 (2001) p. 197-204.
- [8] Williams, M. C.; Strakey, J. P.; Singhal, S. C. US distributed generation fuel cell program. **Journal of Power Sources** v. 131 (2004), p. 79-85.
- [9] Williams, M. C. Solid oxide fuel cells: Fundamentals to systems. **Fuel Cells** v. 7 (2007), p. 78-85.
- [10] Villullas, H. M. T., Ticianelli, E.A.; Gonzalez E.R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**, v. 15 (2002), p. 28-34.
- [11] Ticianelli, E. A.; Camara, G. A.; Santos, L. Electrocatalysis of the hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions. **Química Nova** v. 28 (2005), p. 664-669.
- [12] Fuel Cells/ Department of energy. Disponível em: <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc_types.html#alkaline> Acesso em: 10-fev-2013.
- [13] 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. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.557 (2003), p. 127-134. 19
- [14] Cheng, F.; Su, Y.; Liang, J.; Tao, Z.; Chen, J. MnO₂-Based Nanostructures as catalysts for electrochemical oxygen reduction in alkaline media. **Chemistry of Materials**, v.22 (2010), p. 898-905. 20
- [15] Lima, F.H.B; Calegaro, M.L.; Ticianelli, E.A. Investigations of the catalytic properties of manganese oxides for the oxygen reduction reaction in alkaline media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.590 (2006), p. 152-160. 21

- [16] Wen, L.; Wang, S.; Yan, J.; Cong, L.; Pan, Z.; Ren, Y.; Fan, Z. MnO₂-graphene hybrid as an alternative cathodic catalyst to platinum in microbial fuel cells. **Journal of power sources**, v. 216 (2012), p. 187-191. 13
- [17] Wang, X.; Yang, Z.; Zhang, Y.; Jing, L.; Zhao, Y.; Yan, Y.; Sun, K. MnO₂ supported Pt Nanoparticles with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction. **Fuel Cells**, v. 14 (2014), p. 35-41. 14
- [18] Kalubarme, R. S.; Cho, M.; Yun, K.; Kim, T.; Park, C. Catalytic characteristics of MnO₂ nanostructures for the O₂ reduction process. **Nanotechnology**, v.22 (2011) 395402. 15
- [19] Ding, K. Electrocatalysis of cyclic voltammetrically prepared Co-MnO₂ composite towards Oxygen Reduction Reaction (ORR). **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 57 (2010), p. 1309-1314. 16
- [20] Park, H.; Shin, T.; Joh, H.; Jang, J.; Ahn, D.; Yoo, S. Grafene-oxide-intercalated layered manganese oxides as an efficient oxygen reduction reaction catalyst in alkaline media. **Electrochemistry communications**, v.41 (2014), p.35-38. 17
- [21] Lima, F. H. B.; Calegaro, M. L.; Ticianelli, E. A. Electrocatalytic activity of manganese oxides prepared by thermal decomposition for oxygen reduction. **Electrochimica Acta**, v.52 (2007), p. 3732-3738. 18
- [22] Vondrák, J.; Sedlářová, M.; Novák, V. Electrocatalysts based on carbon-manganese oxide for alkaline fuel cell cathodes. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, V. 1 (1998), p. 25-30. 25
- [23] Bezická, P.; Grygar, T.; Klapšte, B.; Vondrák, J. MnO_x/C composites as electrode materials. I. Synthesis, XRD and cyclic voltammetric investigation. **Electrochimica Acta** v. 45, (1999), p. 913-920.
- [24] Klapšte, P.B.; Vondrák, J. and Vekická, J. MnO_x/C composites as electrode materials II. Reduction of oxygen on bifunctional catalysts based on manganese oxides. **Electrochimica Acta** v. 47, (2002), p. 2365-2369.
- [25] García, A.C.; Linares, J.J.; Chatenet, M. and Ticianelli, E.A. NiMnO_x/C: A Non-noble Ethanol-Tolerant Catalyst for Oxygen Reduction in Alkaline Exchange Membrane DEFC. **Electrocatalysis** v. 5 (2014) p 41-49.
- [26] Hernández, W.Y.; Centeno, M.A.; Romero-Sarria, F.; Ivanova, S.; Montes, M.; Odriozola, J.A. Modified cryptomelane-type manganese dioxide nanomaterials for preferential oxidation of CO in the presence of hydrogen. **Catalysis Today** 157 (2010)160.
- [27] Yin, Y.G.; Xu, W.Q.; Shen, Y.F.; Suib, S.L. Studies of Oxygen Species in Synthetic Todorkite-like Manganese oxide octahedral molecular sieves. **Chemistry of Materials** v. 6 (1994), p. 1803-1808.
- [28] Dzieciuch, M.A.; Gupta, N.; Wroblewa, H.S. Rechargeable Cells with modified MnO₂ Cathodes. **Journal of the Electrochemical Society** 135 (1988)2415.
- [29] Abou-Sherbini, Kh.S.; Askar, M.H.; Schöllhorn, R. Hydrated layered manganese dioxide: III. Role of bismuth oxide on the redox behavior of hydrated layered manganese dioxides. **Solid State Ionics** 139 (2001)

- [30] Deguzman, R. N.; Shen, Y.-F.; Neth, E.J.; Suib, S.L.; O'Young, C.-L.; Levine, S. and Newsam, J.N. Synthesis and characterization of octahedral molecular-sieves (OMS-2) having the hollandite structure. **Chemistry of Materials** v. 6 (1994), p. 815-821.
- [31] T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, G.D. Stab, P.M. Urban, D.M. Kolb, R.J. Behm. Characterization of high surface-area electrocatalysts using a rotating disk electrode configuration. **Journal of the Electrochemical Society** v. 145 (1998), p. 2354-2358.
- [32] Laugier, J. ; Bochu, B. Checkcell – A Software Performing Automatic Cell/Space Group Determination, Collaborative Computational Project Number 14 (CCP14),), Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de l'Ecole Supérieure de Physique de Grenoble (INPG), France, 2000.
- [33] Prabhu, Y. T. ; Rao, K. V. ; Kumar, V. S. ; Kumari, B. S. X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation. **World Journal of Nano Science and Engineering**, v. 4 (2014), p. 21-28.
- [34] Cockayne,E.; Li, L. First-principles DFT+U studies of the atomic, electronic, and magnetic structure of α -MnO₂ (cryptomelane). **Chemical Physics Letters**, v.544 (2012), p. 53-58.
- [35] Hollandite mineral information and data Disponível em: <<http://www.dakotamatrix.com/mineralpedia/6333/hollandite>> Acesso em 20-Jul-2014.
- [36] Mineral Database/ National museum Wales. Disponível em: <<http://www.museumwales.ac.uk/mineralogy-of-wales/database/?mineral=437>> Acesso em 20-Jul-2014.
- [37] Li, L.; Cockayne,E.; Williamson, I.; Espinal, L.; Wong-Ng, W. First-principles studies of carbon dioxide adsorption in cryptomelane/ hollandite-type manganese dioxide. **Chemical Physics Letters**, v.580 (2013), p. 120-125.
- [38]. Hernandez, W.Y. ; Centeno, M.A. ; Romero-Sarria, F.; Ivanova, S. ; Montes, M. and Odriozola, J.A. Modified cryptomelane-type manganese dioxide nanomaterials for preferential oxidation of CO in the presence of hydrogen.**Catalysis Today**, v. 157 (2010) p. 160-165.
- [39] Chen, Y. ; Liu,C.G. ; Liu, C. ; Lu, G.Q. and Cheng, H.M. Growth of single crystal α -MnO₂ nanorods on multi-walled carbon nanotubes. **Materials Research Bulletin**, 42 (2007) 1935-1941.
- [40] Lima, F.H.B.; Calegaro, M.L.; Ticianelli, E.A. Electrocatalyst activity of manganese oxides prepared by thermal decomposition for oxygen reduction. **Electrochimica Acta**, v. 52 (2007) 3732-3738.
- [41] Lima, F.H.B.; Calegaro, M.L. and Ticianelli, E.A. Electrocatalytic activity of dispersed platinum and silver alloys and manganese oxides for the oxygen reduction in alkaline electrolyte. **Russ J Electrochemistry**, v. 42 (2006), p.1283-1290.
- [42] Calegaro, M.L.; Lima, F.H.B. and Ticianelli, E.A. Oxygen reduction reaction on nanosized manganese oxide particles dispersed on carbon in alkaline solutions. **Journal of Power Sources**, v. 158 (2006) p. 735-739.
- [43] Mcbreen, J. The electrochemistry of β -MnO₂ and γ -MnO₂ in alkaline electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 20 (1975), p. 221-225.
- [44] Valim, R.B.; Santos, M. C.; Lanza, M. R.V.; Machado, S.A.S; Lima, F. H.B.; Calegaro, M.L. Oxygen Reduction Catalyzed by ϵ - MnO₂: Influence of crystalline structure on the reaction mechanism. **Electrochimica Acta**, v.85 (2012), p. 423-431.

- [45] Kannan, A. M.; Bhavaraju, B.; Prado, F.; Raja, M. M.; Manthiram, A. Characterization of the Bismuth-Modified Manganese Dioxide Cathodes in Rechargeable Alkaline Cells. **Journal of The Electrochemical Society**, v.149 (2002), A483.
- [46] Bai, L.; Qu, D.Y.; Conway, B.E.; Zhou, Y.H.; Chowdhury, G.; Adams, W.A. Rechargeability of a chemically modified MnO₂/Zn battery system at practically favorable power levels. **Journal of The Electrochemical Society** v.140 (1993) 884
- [47] Sato, H.; Enoki, T.; Yamaura, J-I.; Yamamoto, N. Charge localization and successive magnetic phase transitions of mixed-valence manganese oxides K_{1.5}(H₃O)_xMn₈O₁₆ (0<x<0.5). **Physical Review B**, v.59 (1999), p12836-12841.
- [48] www.if.ufrgs.br/~marcia/ES_aula3.pdf Disponível em: <http://www.if.ufrgs.br/~marcia/ES_aula3.pdf> Acesso em: 20-Junho-2013.
- [49] Roche, I.; Chaînet, E.; Chatenet, M. and Vondrák, J. Carbon-supported manganese oxide nanoparticles as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline medium: Physical characterization and ORR mechanism. **Journal of Physical Chemistry C** v. 111 (2007), p. 1434-1443.
- [50] Perez, J.; Gonzalez, E.R. and Ticianelli, E.A. Oxygen electrocatalysis on thin porous coat rotating platinum electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 44(1998) 1329-1339.
- [51] Yeager, E. Dioxygen electrocatalysis: Mechanism in relation to catalyst structure. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 38 (1986), p. 5-25. 40
- [52] Beck, J.T. Investigation of novel electrocatalysts for the oxygen reduction reaction for proton Exchange membrane fuel cells. **Diplomarbeit - Technische Universität München**, Germany (2001).
- [53] Devaraj, S.; Munichandraiah, N. Effect of Crystallographic Structure of MnO₂ on its Electrochemical Capacitance Properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112 (2008), p. 4406-4417.
- [54] Kwon, K.D.; Refson, K. and Sposito, G. Defect-induced photoconductivity in layered manganese oxides: A density functional theory study. **Phys Rev Lett**, v. 100 (2008), 146601 (4 pp).
- [55] Ruetschi, P. Cation-vacancy model for MnO₂. **Journal of The Electrochemical Society**, 131 (1984) C289-C289.
- [56] Sokol'skii, G. V.; Ivanov, S. V.; Ivanova, N. D.; Boldirev, E. I. Effects of electrochemical doping of manganese dioxide with copper and lithium on the physicochemical properties. **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, v.45 (2006), p. 158-162. 44
- [57] Kohler, T.; Armbruster, T. and Libowitzky, E. Hydrogen bonding and Jahn Teller distortion in groutite, α-MnOOH and manganite, γ-MnOOH, and their relations to the manganese dioxides Ramsdellite and Pyrolusite. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 133 (1997), p. 486-500. 45