UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP

Instituto de Química de São Carlos – IQSC

Programa de pós-graduação em Química

NAIZA VILAS BÔAS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE MANGANÊS PUROS E
DOPADOS COM CÁTIOS METÁLICOS UTILIZADOS COMO MATERIAIS
APLICADOS EM DISPOSITIVOS ELETROQUÍMICOS DE CONVERSÃO DE
ENERGIA**

São Carlos

2017

NAIZA VILAS BÔAS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE MANGANÊS PUROS E
DOPADOS COM CÁTIONS METÁLICOS UTILIZADOS COMO MATERIAIS
APLICADOS EM DISPOSITIVOS ELETROQUÍMICOS DE CONVERSÃO DE
ENERGIA**

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Sergio Antonio Spinola Machado

Exemplar revisado

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

São Carlos

2017

Dedico este trabalho aos meus pais, Jose e Aparecida, agradeço pelo apoio, incentivo e por sonharem comigo tornando os meus sonhos em realidade, sem vocês eu não seria nada. Obrigada por todo o amor incondicional recebido e por me mostrarem o quanto fui e sou capaz. E aos meus irmãos, Bruno e Thaiza, que completam a minha família, base de tudo. Eu amo todos vocês.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer à Deus pela oportunidade de existir e por me abençoar sempre, me permitindo evoluir de forma positiva nas relações pessoais e no meio acadêmico.

À Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos e ao Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos, pelo apoio institucional e pela infraestrutura.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão das bolsas para grupo de pesquisa do qual faço parte.

Ao Prof. Dr. Sergio Antonio Spinola Machado, pela amizade, ensinamentos, incentivos e paciência, pela oportunidade oferecida e por ter sido sempre tão atencioso e generoso, fazendo todo o possível me apoiando.

Ao Dr. Marcelo Calegari, pela ajuda inestimável em todas as etapas desse trabalho, sendo sempre tão atencioso. Obrigada também pela paciência, ensinamentos e principalmente pela grande amizade. Obrigada por não me deixar desistir.

Aos colegas/família GMEME (Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos): Érica, Camila, Vanessa, Jaqueline, Lívia, Fernanda, Claudia, Kelly, Alana, Nathalia, Dyovani, Codorna, Diego, Paulo, Thiago Prado, Anderson, Thiago, pela amizade e convivência. Ao técnico Sr. João Tiengo, pela importante colaboração.

Ao Dr. Valdecir Paganin, do Grupo de Eletroquímica (IQSC-USP), meu muito obrigada pela ajuda no desenvolvimento da mini-bateria.

Ao Prof. Dr. Laudemir Carlos Varanda, do Grupo de Materiais Coloidais (IQSC-USP), o meu muito obrigada pela síntese da prata no óxido de manganês.

Ao Dr. João Batista Souza Junior, do Grupo de Materiais Coloidais (IQSC-USP), o meu muito obrigada pela colaboração nas imagens por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Ao Dr. Dyovani Coelho, o meu muito obrigada pela realização das medidas de refletância difusa.

Ao Dr. Fernando Cincotto, meu muito obrigada pela ajuda na realização dos experimentos eletroquímicos utilizando a técnica de impedância eletroquímica em meia célula.

Em especial, à minha companheira de apartamento e de convivência diária, Gleyciara Cavalcante, meu muito obrigada por todo apoio, boas risadas e companheirismo. Amo você.

Às minhas mais que amigas Érica Kataoka e Mariana Gonçalves, meu muito obrigado por todo o apoio incondicional. Amo vocês.

Aos meus amigos que durante esses anos conquistei e pude conviver, fazendo os meus dias mais leves e alegres, pois sem vocês aqui nada teria sido tão bonito e leve. Levarei cada um de vocês no meu coração para toda eternidade.

A todos aqueles que contribuíram de maneira direta ou indireta durante todo esse tempo, muito obrigada.

“Talvez não tenha conseguido fazer
o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito.
Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não
sou o que era antes”.

Marthin Luther King

RESUMO

O dióxido de manganês (MnO_2) é um catalisador eficiente e de baixo custo utilizado no cátodo de baterias do tipo metal-ar e células a combustível alcalinas, sendo capaz de promover a redução completa de oxigênio pela rota $4e^-$. No entanto, o dióxido de manganês é um semicondutor e só pode ser utilizado como material eletródico nos dispositivos mencionados se for combinado com algum suporte condutor. O suporte condutor mais utilizado para este fim é o carbono em pó. Entretanto, este material não possui estabilidade suficiente nas condições operacionais das células alcalinas, sendo convertido gradativamente em CO_2 . Uma das possíveis estratégias para tentar minimizar esta deficiência é incrementar a condutividade eletrônica do óxido puro pela dopagem com alguns cátions metálicos. Sendo assim, este trabalho tem como objetivo geral pesquisar de maneira sistemática o efeito da dopagem de dióxido de manganês com alguns cátions metálicos, como o Bi^{3+} e Ce^{4+} nas propriedades físico-químicas e eletrocatalíticas deste óxido, visando o uso dos mesmos em cátodos de baterias recarregáveis do tipo Zn-ar. As análises das características morfológicas dos catalisadores por meio de MEV e MET mostram que os óxidos de manganês são gerados na forma de nano-bastões de 50 a 100 nm de comprimento. Os óxidos puros ou dopados com bismuto e cério apresentam estruturas tetragonais típicas, ocorrendo expansão da célula unitária dos óxidos dopados pela troca de íons manganês pelos correspondentes dopantes na rede cristalina de MnO_2 . Os resultados eletroquímicos sugerem um aumento de condutividade do óxido dopado que possibilita seu uso sem mistura com carbono. Além disso, observa-se que a RRO é catalisada por um mecanismo que envolve a transferência de $4e^-$ nestes materiais com participação de peróxido como intermediário. O óxido de manganês dopado com Bi apresentou promissor desempenho catalítico para a RDO, o que junto com os demais resultados apresentados para a RRO o qualificou a funcionar como o catalisador bifuncional mais promissor de todos os estudados em baterias do tipo metal-ar. Experimentos realizados em mini baterias do tipo Zn-ar demonstraram a total capacidade do catalisador dopado com bismuto de operar como catalisador do eletrodo de ar, resultando num desempenho superior ao de um catalisador convencional de MnO_2/C .

Palavras-chaves: Eletrocatalise, Reação de Redução de Oxigênio, Reação de Desprendimento de Oxigênio, Óxido de Manganês, Dopagem, Bateria Zn-ar.

ABSTRACT

Manganese dioxide is at the same time an efficient and low-cost material used as cathode catalyst in the air electrode of metal-air and alkaline fuel cells, capable to promote the complete reduction of oxygen thru the $4e^-$ mechanism. However, manganese dioxide is a semiconductor and can be used as electrodic material in the mentioned devices only combined with a conductor support. High surface area carbon powder is the most commonly used material for such purpose. The problem is that carbon suffers from severe instabilities in the experimental conditions that fuel cells and metal-air batteries operates, being gradually converted into CO_2 . A possible strategy to overcome or at least minimize the low oxide conductivity is by doping this material with some metallic cations. In this sense, the main purpose of this work was the systematic investigation of the physicochemical and electrocatalytic properties of Bi^{3+} and Ce^{4+} doped manganese dioxide materials used as cathode catalysts in the air electrode of alkaline type Zn-air batteries. The morphologic characterization performed SEM and TEM revealed that pure as well cation doped MnO_2 are formed as poly dispersed nanorods with 50-100 nm length. Both pure and doped materials presented typical tetragonal structures, although a cell expansion was observed in the doped oxides caused by the exchange of some manganese cations by the doping counter parts. Electrochemical results suggest that a material with increased conductivity results from the doping process, allowing it to operate as air catalyst without the use of a carbon support. Besides, it is observed that the oxygen reduction reaction proceeds thru the $4e^-$ mechanism on the doped oxides involving hydrogen peroxide as intermediate. The Bi doped oxide presented the best performance for the oxygen evolution reaction among all catalysts investigated. This result together with the superior performance for the oxygen reduction reaction presented by this material suggest that Bi doped MnO_2 is a potential candidate to operate as an air catalyst of rechargeable alkaline metal-air batteries. Experiments conducted in a mini Zn-air battery using Bi doped MnO_2 as air catalyst corroborated this observation.

Keywords: Electrocatalysis, Oxygen Reduction Reaction, Oxygen Evolution Reaction, Manganese Dioxide, Doping, Zn-air Battery.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Princípios de funcionamento de cada reação que acontece na bateria Zn-ar.....	16
Figura 02 -Esquema global da RRO.....	23
Figura 03 - Diferentes estruturas do MnO_2 : α , β , γ , ϵ e λ	26
Figura 04 - Representação esquemática da célula eletroquímica.....	36
Figura 05 - Imagens dos constituintes (a) e da mini bateria (b) do tipo Zn-ar. 1) Reservatório; 2) Placa de zinco (ânodo); 3) Espaçador de silicone; 4) Tecido de carbono + catalisador (cátodo) e 5) Tela de aço inox (coletor de corrente).....	38
Figura 06 - Imagens das estruturas dos catalisador: A) OMS-2 e B) BiOMS-2 obtidas por MEV.....	39
Figura 07 - Imagens do mapeamento dos elementos constituintes do OMS-2, por EDS.....	41
Figura 08 - Imagem de STEM e de mapeamento de elementos obtidas por EDS para o catalisador BiOMS-2.....	42
Figura 09 - Gráficos de EDS para o catalisador BiOMS-2.....	43
Figura 10 - Imagem de STEM e de mapeamento de elementos obtidas por EDS para o catalisador CeOMS-2.....	44
Figura 11 - Gráficos de EDS para o catalisador CeOMS-2.....	45
Figura 12 - Imagens de MET da superfície dos catalisadores A) OMS-2; B) BiOMS-2; C) CeOMS-2; D) Ag/OMS-2.....	46
Figura 13 - Difratogramas de raios X para: OMS-2, BiOMS-2 e CeOMS-2.....	49
Figura 14 - Refinamento de estrutura dos catalisadores OMS-2, BiOMS-2 e CeOMS-2 efetuado pelo método de Rietveld.....	50
Figura 15 - Variação do volume da célula unitária dos óxidos de manganês em função do raio cristalino do cátion dopante.....	51
Figura 16 - Difratogramas de raios-X para: Ag/OMS-2, Ag/C e OMS-2.....	54
Figura 17 - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores OMS-2, BiOMS-2 e CeOMS-2, obtidos em solução aquosa de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ saturada em N_2 a varredura 10 mV s^{-1}	55

Figura 18 - Curvas de polarização para a RRO em: OMS-2, BiOMS-2 e CeOMS-2. $v = 3 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrólito aquoso de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com O_2 . Velocidade de rotação do eletrodo: 900 rpm.....	58
Figura 19 - Curvas de polarização para a RRO em: BiOMS-2, CeOMS-2, Ag/C, Carbono e Pt/C. $v = 3 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrólito aquoso de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com O_2 . Velocidade de rotação do eletrodo: 900 rpm.....	59
Figura 20 - Curvas de polarização para a RRO em BiOMS-2 e Ag/OMS-2 20%, $v = 3 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrólito aquoso de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com O_2 . Velocidade de rotação do eletrodo: 900 rpm.....	61
Figura 21 - Quantificação de fases pelo método de Rietveld para o catalisador Ag/C preparado experimentalmente.....	62
Figura 22 - Curvas de Levich para a RRO dos materiais sintetizados: BiOMS-2, CeOMS-2, e em comparação com Carbono e Pt/C. Eletrólito aquoso de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ saturado em O_2	64
Figura 23 - Curvas de Koutechy-Levich para a RRO nos materiais sintetizados: BiOMS-2 e CeOMS-2 em nos materiais de referência. Eletrólito aquoso de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com O_2	66
Figura 24 - Curvas de Koutechy-Levich para a RRO em diferentes potenciais para o catalisador comercial Pt/C 20%. Eletrólito aquoso de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ saturado em O_2	67
Figura 25 - Curvas de Koutechy-Levich para a RRO em diferentes potenciais para o catalisador CeOMS-2. Eletrólito aquoso de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ saturado em O_2	68
Figura 26 - Curvas de $i/(i_{L,2}-i)$ vs. $\omega^{-1/2}$ para a RRO em CeOMS-2.....	70
Figura 27 - Curvas de polarização de desprendimento de oxigênio do OMS-2, BiOMS-2 e CeOMS-2, em eletrólito aquoso de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ obtidas a 3 mV s^{-1} saturado em N_2	71
Figura 28 - Espectros de impedância eletroquímica obtidos para diferentes catalisadores no potencial de circuito aberto: OMS-2, BiOMS-2, CeOMS-2 e Ag/OMS-2 em solução aquosa de KCl $0,1 \text{ M}$ contendo 5 mM de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (1:1).....	73
Figura 29 - Espectros de reflectância para as amostras identificadas na Figura. Os padrões de calibração usados foram de 99% (colocada como 100%, padrão branco) e 2% (colocado como 0%, padrão preto) de reflectância.....	75
Figura 30 - Espectros de reflectância para as amostras identificadas na Figura. Os padrões de calibração usados foram de 20% (colocada como 100%, padrão cinza claro) e 2% (colocado como 0%, padrão preto) de reflectância.....	75
Figura 31 - Gráficos de Tauc para OMS-2, BiOMS-2 e CeOMS-2.....	77

Figura 32 - Curvas de polarização e de densidade de potência para uma mini bateria Zn-Ar. Camada catalítica composta por BiOMS-2 (2 mg cm⁻²), BiOMS-2 (4 mg cm⁻²) e Ag/MnO₂. Eletrólito: KOH 6 mol L⁻¹. Velocidade de varredura de 1 mVs⁻¹, sob atmosfera ambiente.....80

Figura 33 - Curvas de polarização e de densidade de potência para uma mini bateria Zn-Ar. Camada catalítica composta por BiOMS-2 (2 mg cm⁻²), BiOMS-2 (4 mg cm⁻²) e OMS-2/C 50%. Eletrólito: KOH 6 mol L⁻¹. Velocidade de varredura de 1 mVs⁻¹, sob atmosfera ambiente.....81

Figura 34 - Curvas de polarização e de densidade de potência da bateria Zn-Ar. Camada catalítica composta por OMS-2 e CeOMS-2. Eletrólito: KOH 6 mol L⁻¹. Velocidade de varredura de 1mVs⁻¹, sob atmosfera ambiente.....82

Figura 35 - Os espectros de impedância eletroquímica da bateria Zn-ar obtidas a 0,5 V. Camada catalisadora composta por BiOMS-2, OMS-2/C e Ag/OMS-2. Eletrólito: KOH 6 mol L⁻¹.....83

Figura 36 - Espectros de impedância eletroquímica da bateria Zn-ar. Camada catalítica composta por CeOMS-2 e OMS-2/C. Eletrólito: KOH 6 mol L⁻¹.....85

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Mecanismos da RDO em meio alcalino sobre óxidos metálicos.....	20
Tabela 02 - Procedência e pureza dos reagentes utilizados.....	32
Tabela 03 - Parâmetros da célula unitária e características estruturais dos catalisadores preparados experimentalmente.....	53
Tabela 04 - Raios cristalinos e números de coordenação correspondentes para os diversos cátions envolvidos nas estruturas dos materiais sintetizados.....	54
Tabela 05 - Parâmetros obtidos a partir do ajuste do circuito equivalente usado para modelar os dados de impedância.....	74
Tabela 06 - E_g calculado para as amostras considerando o intercepto do eixo $h\nu$	77
Tabela 07 - Parâmetros avaliados a partir do ajuste do circuito equivalente usado para modelar os dados de impedância, para a mini bateria Zn-ar.....	83

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	15
1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 Motivação	15
1.2 Baterias metal-ar.....	16
1.2.1 Bateria Zn-ar.....	17
1.3 Eletrocatalise	20
1.4 Catalisadores.....	24
CAPÍTULO II.....	28
2 ESTADO DA ARTE	28
CAPÍTULO III	31
3 OBJETIVOS.....	31
CAPÍTULO IV	32
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL GERAL.....	32
4.1 Reagentes e soluções	32
4.2 Sínteses dos catalisadores.....	33
4.2.1 Síntese de MnO ₂	33
4.2.1.1 Síntese de OMS-2 dopado com bismuto e cério	33
4.2.1.2 Síntese de OMS-2 dopado com bismuto	33
4.2.1.3 Síntese de α -MnO ₂ modificado com cério	34
4.2.2 Síntese de nanopartículas de prata em carbono	34
4.3 Caracterização física dos catalisadores.....	35
4.4 Caracterização eletroquímica dos catalisadores	36
4.5 Bateria Zinco-Ar.....	37
CAPÍTULO V	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 Caracterizações químicas e estruturais dos catalisadores.....	39
5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura -MEV	39
5.1.2 Espectroscopia por Dispersão de Energia - EDS-STEM.....	40
5.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão - MET	45
5.1.4 Difração de raios X.....	47
5.2 Avaliação das Propriedades Eletroquímicas das Catalisadores.....	54
5.2.1 Avaliação por voltametria cíclica	54
5.2.2 Redução Eletroquímica do Oxigênio.....	56
5.2.3 Reação de Desprendimento de Oxigênio.....	70

5.3 Bateria Zinco-ar	79
6 CONCLUSÕES	87
7 REFERÊNCIAS	89

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo será apresentada a motivação de pesquisas em energia alternativa, uma apresentação da bateria metal-ar, focando no tipo Zn-ar, os principais catalisadores utilizados, sendo descrito o dióxido de manganês como uma alternativa viável para as reações de redução de oxigênio e desprendimento de oxigênio (RRO e RDO) em meio alcalino e por fim, a sua aplicação no cátodo de uma bateria Zn-ar.

1.1 Motivação

O crescimento constante da demanda energética tem impulsionado principalmente os países industrializados e de grande densidade demográfica, tais como a China, Índia e até mesmo o Brasil, a um consumo cada vez mais elevado de combustíveis, fazendo com que o mundo se volte a uma grande discussão dos problemas ambientais decorrentes do aumento populacional, gerado pelo aumento da dependência dos combustíveis (energia química) como fonte para a geração de energia, provocando um interesse cada vez maior na investigação de alternativas de geração de energia elétrica limpa, que não envolvam a utilização de combustíveis fósseis.

Dentre as diversas estratégias disponíveis estão as que incluem a geração de energia elétrica como uma saída limpa e sustentável para uma iminente crise energética (01). Dentro deste contexto, os dispositivos de armazenamento e conversão de energia de alta eficiência desempenham um papel importante nas extremidades no fornecimento de energia, ou seja, a energia sendo gerada por um fornecedor entre as usinas hidrelétricas e/ou fontes renováveis e em seguida distribuída para o seu devido fim.

Existem diversas vantagens advindas do uso de dispositivos de armazenamento e conversão de energia, destacando-se três: a primeira, os dispositivos de armazenamento de energia que são capazes de armazenar energia fora dos horários de pico e reduzir a necessidade da geração em grande escala por usinas, por exemplo, o que ajudaria a reduzir a emissão de gases poluentes, ajudando na redução do efeito estufa; a segunda, seria a

utilização de dispositivos de armazenamento de energia que melhoraria a estabilidade e a aplicabilidade da energia fornecida a partir de fontes renováveis, incluindo energia eólica e solar. Por exemplo, os dispositivos podendo armazenar eletricidade solar produzida e captada durante o dia sendo fornecida durante a noite como fonte de energia estável; a terceira vantagem, são os dispositivos de armazenamento de energia de alta eficiência podendo facilitar no transporte elétrico, reduzindo o consumo de combustíveis e promovendo uma baixa emissão de carbono (02).

A busca por um dispositivo de armazenamento de energia viável e adequado, tem sido o objetivo de muitas pesquisas. As baterias recarregáveis seriam uma boa alternativa, pois estão em um maior estágio de desenvolvimento que outros dispositivos de armazenamento de energia, como células a combustível e supercapacitores. Dentre os diferentes tipos de baterias existentes, as do tipo metal-ar estão entre as mais atraentes e promissoras. As suas principais vantagens incluem seu baixo custo, baixo nível de poluição, capacidade específica e densidade de energia relativamente alta (03), contrapondo-se, por exemplo, as células a combustível que tem diversos “desafios” que vão desde a produção, armazenamento e transporte de hidrogênio, até mesmo o seu design que é complicado, possui baixa estabilidade de catalisadores e membranas trocadoras de prótons e alto custo de materiais em geral (04-05).

1.2 Baterias metal-ar

Este tipo de bateria é um dos principais facilitadores para a produção de energia em grande escala. Utilizam eletrólito alcalino e são constituídas por um ânodo metálico e um cátodo de ar, sendo uma tecnologia de armazenamento de energia promissora caracterizada pela alta densidade de energia. Apresentam *design* de baterias tradicionais nos quais o metal é usado como eletrodo negativo, possui semelhança com as células a combustível convencionais em que sua estrutura de eletrodo positivo poroso e requer um fornecimento de oxigênio contínuo e inesgotável, circulando no eletrólito, possibilitando densidades de energia teóricas muito altas – cerca de 2-10 vezes maiores do que as baterias de íon lítio (06).

Existem diversos tipos de baterias metal-ar com base em diferentes espécies metálicas, onde os mecanismos de reação são variáveis, resultando em diferentes tipos de componentes. A bateria do tipo Li-ar, que é composta por um ânodo de ligas de lítio, é o

sistema mais atraente em termos de energia teórica específica (até ~ 13,300 Wh / kg) (07). No entanto, o alto custo e os problemas de segurança associados ao Li, incluindo a instabilidade térmica e a formação de produtos reativos da descarga de oxigênio (08), são as principais desvantagens para a comercialização de baterias do tipo Li-ar. Atualmente as pesquisas tem se voltado para as baterias do tipo Al-ar e Zn-ar. Embora, as baterias do tipo Al-ar possuam uma densidade de potência teórica específica maior, em comparação com as do tipo Zn-ar (8100 Wh / kg vs. 1300 Ws / kg (07)), consideram-se as baterias Zn-ar mais promissoras, pois são eletricamente carregáveis, enquanto que as baterias do tipo Al-ar só podem ser recarregadas mecanicamente substituindo os ânodos Al.

1.2.1 Bateria Zn-ar

Conforme mencionado anteriormente, um dos grandes atrativos práticos das baterias do tipo Zn-ar, é a possibilidade de recarregar, o que favorece enormemente a aplicação em diversas áreas, como energia estacionária, em dispositivos portáteis e até mesmo em veículos elétricos (09), além de ser um dispositivo que oferece baixo risco operacional. Os componentes principais são: ânodo de zinco, eletrólito alcalino e eletrodo de ar como cátodo, sendo este composto por uma camada de difusão de gás contendo uma camada micro porosa, sobre a qual é depositada uma camada catalítica e um separador, conforme ilustrado abaixo na Figura 1.

Figura 01 – Esquema de funcionamento da bateria.

Fonte: Autoria própria

Podemos observar que o oxigênio que está na atmosfera é transportado através da camada difusora por diferença de pressão de oxigênio, adentrando para o interior da célula e ao chegar na camada catalítica o catalisador promove a redução de oxigênio formando íons hidroxila e consumindo os elétrons formados a partir da oxidação do zinco metálico que ocorre no ânodo. Os íons hidroxila formados na reação de redução de oxigênio migram do cátodo de ar para o ânodo de zinco, completando a reação. Esse processo acontece durante a descarga (10). Em paralelo com a reação de oxidação do zinco no ânodo, pode ocorrer uma reação parasitária indesejada entre o zinco e a água, resultando na geração de hidrogênio. Esse tipo de reação resulta na corrosão gradual do metal zinco o que reduz a utilização do metal ativo, conforme descrito pelas seguintes reações apresentadas abaixo (11):

Podemos observar claramente que a água consumida no cátodo pode ser regenerada formando íons de zinco, onde o produto geral da reação é o óxido de zinco.

As partes principais que são constituintes de uma bateria Zinco-ar estão melhor descritas abaixo.

Eletrodo de zinco: ânodo

Diversos metais podem ser utilizados como ânodo em baterias metal-ar, sendo os principais, Al, Zn, Mg e Li. Usar o zinco como ânodo tem diversas vantagens em baterias em termos de baixo potencial de equilíbrio, reversibilidade eletroquímica, alta energia específica, fácil disponibilidade, baixo custo, baixa toxicidade, fácil manuseio, etc (12).

Separador

O separador em baterias tem a função de evitar o contato físico entre os eletrodos positivos e negativos. É um componente eletroquimicamente inativo, apresentando elevada estabilidade química, sendo resistente à degradação no eletrólito (12).

Eletrodo de ar: cátodo

O eletrodo de ar é uma componente chave das baterias metal-ar, onde o oxigênio tira elétrons do ânodo condutor para completar a reação eletroquímica gerando energia (13). O eletrodo ar é composto por uma camada catalítica, geralmente depositada sobre uma camada microporosa de carbono de alta área superficial formada na superfície de um tecido ou papel hidrofóbico de carbono. Na outra extremidade deste tecido é colocado um coletor de corrente, que seja respirável e condutor, permanecendo estável durante as altas densidades de corrente de carga e descarga (geralmente uma tela de aço inox ou de níquel).

O desempenho do eletrodo de ar determina diretamente a densidade de potência gerada. Normalmente, a alta taxa da reação de redução de oxigênio é alcançada ao aproximar a interface trifásica (eletrólito, catalisador e oxigênio) durante a descarga. Isso significa que o eletrólito e o oxigênio devem ter acesso à zona da reação (12). Quimicamente falando, o eletrodo de ar deve possuir estabilidade suficiente para resistir a corrosão e a dissolução do catalisador em altas densidades de corrente durante a carga, minimizando possíveis perdas por contato da camada catalítica que deverá também possuir estabilidade adequada para operar nessas condições.

Eletrólito

O eletrólito provê um meio de migração iônica durante a carga e descarga, cuja condutividade é um fator crucial que influencia fortemente a resistência ôhmica da bateria. O eletrólito ácido não é adequado para esse tipo de bateria, pois existem poucos materiais catalíticos que são estáveis quimicamente em ambientes fortemente ácidos, sendo esse um ambiente agressivo levando a degradação do cátodo e oxidação do zinco no ânodo e assim as soluções alcalinas são comumente utilizadas (14).

1.3 Eletrocatalise

Uma forma de avaliação do desempenho das baterias metal-ar é pela análise de curvas de polarização. O desempenho é determinado pelas reações do cátodo e do ânodo, que devem ocorrer com elevadas densidades de corrente na região de ativação, ou seja, próximo ao potencial termodinâmico das reações, em baixos sobrepotenciais. De modo a atingir elevado desempenho, possibilitando assim seu uso em aplicações práticas, esses dispositivos, utilizam eletrocatalisadores no cátodo, acelerando a cinética de transferência eletrônica na região de ativação da reação de redução de oxigênio (15).

A eletrocatalise do oxigênio é um dos tópicos mais estudados na área de eletroquímica, devido à sua importância para os dispositivos de conversão e armazenamento de energia. As reações de oxigênio (redução e desprendimento) nos eletrodos dos sistemas eletroquímicos, ocorrem com diferentes sobrepotenciais dependendo do material catalítico utilizado no eletrodo. Portanto, no processo eletrocatalítico o eletrodo não é um simples doador ou receptor de elétrons, ele participa efetivamente da reação, promovendo sítios para a adsorção e transferência eletrônica. A atividade do eletrodo depende da sua natureza química, da morfologia, estrutura cristalina e eletrônica e outros fatores externos como: concentração dos reagentes, pH, temperatura, eletrólito suporte, forças de interação eletrodo-solução e forças controladas das camadas mais externas da interface. Todos esses fatores têm um papel fundamental na compreensão dos mecanismos das reações eletroquímicas que influenciam o rendimento e a velocidade dos processos eletrocatalíticos, como a reação de redução de oxigênio (RRO) e a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) (16).

A RDO desempenha um papel essencial em dispositivos tecnológicos eletroquímicos, como por exemplo, em certos dispositivos de armazenamento de energia, como é o caso de baterias metal-ar recarregáveis (17), que envolvem a eletrólise da água na recarga. Tal como a RRO, a RDO é uma reação lenta, cujo mecanismo de reação global pode ser representado como:

A RDO é bastante irreversível e complexa e ainda que intensamente estudada, o mecanismo detalhado pelo qual ela ocorre, assim como o valor experimental do potencial

reversível termodinâmico da mesma não são conhecidos com exatidão. Sabe-se, porém, que a RDO acontece por um número de etapas consecutivas que dependem da superfície catalítica onde ela ocorre, sendo que a velocidade global da reação é afetada, em geral, por propriedades específicas do material eletrodico, tais como propriedades eletrônicas, energia de adsorção dos intermediários de reação e arranjo dos átomos na superfície, entre outras. Fatores intrínsecos contribuem para a complexidade do processo, como por exemplo, a questão da participação ou não dos átomos de oxigênio constituintes da camada superficial dos óxidos metálicos na RDO.

Por outro lado, apesar das dificuldades e incertezas sobre o assunto, é imprescindível conhecer as etapas da reação global em diferentes materiais eletrodicos e encontrar a etapa determinante da velocidade, compreendendo deste modo se a reação pode ser influenciada pelos fatores acima mencionados. Existe um grande número de propostas mecanísticas para a RDO. Com base nos resultados publicados na literatura científica, alguns mecanismos de reação propostos para a RDO em meio alcalino sobre eletrodos de óxidos metálicos (17) estão apresentados na Tabela 1 abaixo:

Tabela 01 - Mecanismos da RDO em meio alcalino sobre óxidos metálicos:

Mecanismo óxido eletroquímico	
a)	$S + OH^- \rightarrow S - OH + e^-$
b)	$S - OH + OH^- \rightarrow S - O + H_2O + e^-$
c)	$2S - O \rightarrow 2S + O_2$
Mecanismo peróxido de hidrogênio	
a)	$4S + H_2O \rightarrow 4S - OH + 4H^+ + 4e^-$
b)	$2S - OH \rightarrow S - H_2O_2 + S$
c)	$S - H_2O_2 + S - OH \rightarrow S - OH_2 + S - O_2H$
d)	$S - O_2H + S - OH \rightarrow S - O_2H + S + O_2$
Mecanismo óxido	
a)	$S + OH^- \rightarrow S - OH + e^-$
b)	$2S - OH \rightarrow S - O + S + H_2O$
c)	$2S - OH \rightarrow 2S + O_2 + H_2$

*Superfície

Já a RRO, é considerada como uma das reações eletrocatalíticas mais importantes por causa da sua participação em conversores eletroquímicos de energia (células a combustível, bateria metal-ar, etc.), vários processos industriais, como nos eletrodos de reatores da indústria cloro-soda, em processos biológicos e de corrosão. Há muitos anos a RRO vem sendo um desafio para os eletroquímicos devido à sua irreversibilidade e complexidade cinética e a consequente necessidade de melhores catalisadores com um impacto direto na eficiência das células a combustível.

A RRO processa-se basicamente por dois mecanismos globais clássicos: o mecanismo direto, que ocorre pela transferência de 04 elétrons e pelo mecanismo peróxido, ocorrendo pela transferência de 02 elétrons, conforme demonstrado pelas reações abaixo (18):

A – Mecanismo Direto via 4 elétrons

Soluções Alcalinas:

Soluções Ácidas:

B – Mecanismo Peróxido

Soluções Alcalinas:

seguido por uma posterior redução

ou da reação de decomposição

Soluções Ácidas:

seguido por:

ou

Os potenciais correspondem aos valores do seu estado padrão. Podemos observar que em soluções alcalinas, as somas das reações 7 e 8 é equivalente a reação global de 4 elétrons e da mesma forma a soma das equações 12 e 13 para os eletrólitos ácidos. A extensão de cada uma das vias pode ser avaliada pela técnica do eletrodo de disco anel rotatório, onde o anel é utilizado para monitorar o peróxido produzido no disco.

O mecanismo pode seguir por diferentes rotas reacionais, porém não existe ainda nenhum mecanismo completamente resolvido para a RRO. Conforme visto acima, as reações podem ocorrer por uma série de etapas, conduzindo a formação de OH^- ou H_2O (19). As etapas estão melhor exemplificadas por um esquema geral dos possíveis caminhos para a RRO, expresso na Figura 02.

Figura 02 - Esquema global da RRO.

Fonte: Adaptação de WROBLOWA, H. S.; PAN, Y-C.; RAZUMNEY, G., 1976, p. 195-201 (20).

De acordo com o esquema, o oxigênio que está no seio da solução eletrolítica é adsorvido na superfície do eletrodo ($O_{2,ad}$), podendo ser reduzido diretamente a H_2O sem a formação de qualquer intermediário. Esse é o mecanismo direto, que ocorre via 4 elétrons. Alternativamente, uma parte do $O_{2,ad}$ pode ser parcialmente reduzido, formando $H_2O_{2,ad}$, o intermediário da reação, sendo esse o mecanismo peróxido, via 2 elétrons. O $H_2O_{2,ad}$ formado, pode ainda se reduzir e formar H_2O , também via 2 elétrons. Outra reação possível é a de desproporcionamento, onde o $H_2O_{2,ad}$ se decompõe em H_2O e O_2 (20).

A preponderância de algum dos mecanismos citados depende do tipo de catalisador utilizado no sistema, sendo que no caso de dispositivos de conversão e armazenamento de energia, a escolha do catalisador recai sobre aqueles capazes de conduzir a reação pelo mecanismo de 04 elétrons.

1.4 Catalisadores

A platina é o principal catalisador utilizado para a RRO nas células a combustível e baterias metal-ar, sendo utilizada na forma de nanopartículas ancoradas em um suporte condutor de alta área superficial como, por exemplo, o pó de carbono. Porém, o elevado custo associado a esses catalisadores encarece sobremaneira o produto final e torna muito restrita a comercialização das células a combustível. Para tentar minimizar estes custos, diversas estratégias têm sido utilizadas, tais como, a minimização da carga de metal (21-22), aumento da eficiência eletrocatalítica pela combinação da Pt com outros elementos formando ligas (23-24) ou utilizando-se de materiais que tenham estrutura do tipo caroço-casca (25-26-27), nos quais uma monocamada ou poucas monocamadas de platina são formadas sobre nanopartículas de um determinado tipo de metal não nobre que quando utilizado como suporte confere à Pt maior atividade que o dela pura.

Uma opção ainda mais interessante seria a substituição completa da Pt por outro metal ou óxido metálico não nobre ativo tanto para a RRO como para a RDO, que possuísse menor custo e que fosse mais abundante, sendo uma opção viável para células a combustível ou baterias alcalinas, onde a maior parte desses materiais é estável o suficiente para funcionar como catalisador. Um dos materiais que possui características mais próximas das mencionadas anteriormente e que serviria como substituto da Pt como eletrocatalisador da RRO e RDO em meio alcalino é o dióxido de manganês.

Destacam-se dentre as diversas vantagens apresentadas por este óxido, o baixo custo associado à elevada abundância na forma de minérios naturais, compatibilidade ambiental e baixa toxicidade (28) e principalmente, a elevada atividade eletrocatalítica tanto para a RRO como para a RDO, justificando o elevado interesse de diferentes pesquisadores nos últimos anos, principalmente pela existência do fenômeno da bifuncionalidade do MnO_2 (24-25).

Com base nestes estudos, demonstrou-se que a RRO catalisada por MnO_2 ocorre essencialmente por duas rotas:

- I) A reação total por 04 elétrons;
- II) A redução parcial por 02 elétrons;

Diversos estudos apresentados na literatura indicam que a redução completa por 04 elétrons é o mecanismo mais comum seguido na maioria das estruturas cristalográficas deste material (26). Portanto, a RRO catalisada por dióxido de manganês deve ocorrer pelo mecanismo direto e/ou em série os quais podem ser descritos pelas seguintes sequências reacionais:

Redução completa por $4e^-$:

Redução por $2e^-$:

Pelos esquemas acima apresentados, nota-se claramente que a redução de oxigênio ocorre simultaneamente com a redução do dióxido de manganês que participa, independentemente do mecanismo de reação, como mediador da transferência eletrônica. O oxigênio adsorve-se sobre a superfície do óxido reduzido (MnOOH) ocorrendo ou não quebra da ligação O-O e então um elétron é transferido à molécula adsorvida (etapa determinante da velocidade) gerando peróxido ou íons hidroxila e regenerando o dióxido de manganês que se reduz novamente regenerando sítios ativos para que a reação prossiga. Uma particularidade do dióxido de manganês que tem sido apontada por diversos pesquisadores é a dependência da atividade eletrocatalítica com a orientação cristalográfica (26-28). O MnO₂ possui diferentes formas cristalográficas: β , λ , γ , α e ϵ , sendo que para as formas β , γ e α , as estruturas são constituídas na forma de túneis, enquanto que ϵ é formada por camadas e λ possui uma estrutura do tipo espinélio, como podemos observar na Figura 03 (29). Uma possível explicação para este fenômeno é a disposição geométrica dos centros de adsorção que favorece determinada rota reacional (30). Outra explicação seria a influência da reação de inserção de prótons que leva à formação do catalisador efetivo da reação, que é o MnOOH (31).

Baseado neste fato, uma escala de atividade foi proposta para destes materiais sendo a forma alotrópica ϵ apontada como a mais ativa de todas (32): $\beta\text{-MnO}_2 < \lambda\text{-MnO}_2 < \gamma\text{-MnO}_2 < \alpha\text{-MnO}_2 < \epsilon\text{-MnO}_2$ (26-31).

Em outro trabalho, propõe-se que as diferentes atividades dos óxidos de manganês em função das diferentes estruturas cristalográficas são atribuídas a variações na quantidade de sítios ativos nas superfícies (Mn³⁺) observadas para os diferentes tipos de estruturas consideradas (32). Estas diferenças na quantidade de sítios disponíveis estão ligadas ao tipo de ordenamento e disposição geométrica dos átomos no retículo cristalino das diferentes estruturas cristalográficas do dióxido de manganês.

Uma grande limitação apresentada pelos óxidos de manganês quando utilizados como catalisadores em células a combustível ou em baterias metal-ar é a baixa condutividade eletrônica apresentada por esses materiais. Por ser um semicondutor, o dióxido de manganês só é utilizado com sucesso como catalisador da RRO se combinado com um suporte condutor. O carbono tem sido o material de suporte mais amplamente utilizado neste caso.

Figura 03 - Diferentes estruturas do MnO_2 : α , β , γ , δ e λ .

Fonte: Adaptação de DEVARAJ, S.; MUNICHANDRAIAH, N., 2008, p. 4407 (29).

Entretanto, o carbono apresenta uma certa instabilidade nas condições operacionais em que as reações de desprendimento e redução de oxigênio ocorrem, caracterizada por sua acentuada corrosão gerando CO_2 , limitando a sua utilização como material eletródico e suporte. Uma das possíveis estratégias para superar esta deficiência é o incremento da condutividade eletrônica por dopagem do MnO_2 com cátions metálicos, que possibilitaria seu uso sem associação com o carbono, além do que viabilizaria seu uso como suporte ativo de nanocatalisadores metálicos, como Ag e Pt entre outros. Quando um dopante adequado é utilizado, níveis adicionais de energia são gerados entre as bandas de condução e valência, levando a uma diminuição do band gap e como consequência, levando a um incremento de condutividade. Assim, neste trabalho serão pesquisados quais possíveis cátions metálicos são capazes de promover o aumento de condutividade do dióxido de manganês que possibilite seu uso de maneira autônoma como catalisador bifuncional em baterias do tipo zinco/ar.

CAPÍTULO II

2 ESTADO DA ARTE

Na literatura podem ser encontrados inúmeros trabalhos cujo foco principal é a investigação do MnO_2 como material bifuncional, e também o uso deste óxido como catalisador do cátodo de baterias metal-ar.

Benhangi *et al.* estudaram a reação de redução de oxigênio e evolução de oxigênio, com interesse em aplicação para baterias recarregáveis do tipo metal/ar e células combustíveis alcalinas, utilizando MnO_2 dopado com perovskitas (LaNiO_3 e LaCoO_3) como catalisadores. Os resultados obtidos indicam que a dopagem do MnO_2 com LaNiO_3 e LaCoO_3 resultou numa melhora significativa das atividades eletrocatalíticas, por uma possível sinergia existente entre o MnO_2 e os dopantes, LaNiO_3 e LaCoO_3 (33).

Lima *et al.*, investigaram o mecanismo da reação de redução de oxigênio em meio alcalino, utilizando diferentes óxidos de manganês (MnO , Mn_3O_4 e MnO_2) suportados em carbono Vulcan utilizando medidas de absorção de raios X *in situ*. Os resultados obtidos para a RRO mostraram uma menor atividade para MnO/C e maior atividade para MnO_2/C e $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{C}$ e isso foi atribuído a um processo de mediação envolvendo a redução do Mn (IV) para Mn (III), seguida da transferência de eletrônica de Mn(III) para oxigênio (31). Em outro trabalho, Lima *et al.* estudaram a redução de oxigênio em meio alcalino, utilizando óxidos de manganês suportados em carbono Vulcan preparados por decomposição térmica. Os resultados eletroquímicos mostraram boa atividade do MnO_2 quando comparado com Pt/C 20% e essa melhora na atividade foi atribuída à ocorrência de processos envolvendo a redução de Mn(IV) para Mn(III), seguida de uma transferência de elétrons de Mn(III) para oxigênio (32).

Calegaro *et al.* estudaram a reação de redução de oxigênio em meio alcalino, utilizando o óxido de manganês disperso em pó de carbono de alta área superficial ($\text{Mn}_y\text{O}_x/\text{C}$) em duas proporções. Os resultados indicaram que a reação acontece através da rota do peróxido quando a carga do $\text{Mn}_y\text{O}_x/\text{C}$ é baixa e que o carbono pode contribuir para a catálise da RRO, no entanto quando a carga do óxido de manganês é alta, ocorre a decomposição catalítica do peróxido catalítico, aumentando o número de elétrons envolvidos na reação (34).

No trabalho realizado por Valim *et al.* Estudou-se a reação de redução de oxigênio em meio alcalino, utilizando ϵ -MnO₂ suportado em carbono como catalisador, sendo o material preparado por meio de decomposição térmica de nitrato de manganês. Os resultados de RRO revelaram que a atividade eletrocatalítica de ϵ -MnO₂/C se mostrou superior quando comparado com α -MnO₂/C que era até então considerado o melhor catalisador à base de dióxido de manganês para a RRO em meio alcalino. Esse melhor desempenho eletrocatalítico foi consequência de dois fatores: maior área eletroquimicamente ativa e maior cinética de inserção de prótons. Quanto maior for a cinética de inserção de prótons menor é *onset* da RRO, uma vez que a presença de MnOOH é necessária para a quimissorção das moléculas de oxigênio e transferência eletrônica (31).

No trabalho realizado por Garcia *et al.* foi estudada a seletividade para a reação de redução de oxigênio na presença de boro-hidreto de sódio em meio alcalino para nanopartículas de MnO_x dopadas com níquel, dispersos em diferentes pós de carbono (M1000, MM225 e E350). Os resultados das curvas de polarização mostraram que os materiais que contêm fases segregadas de Ni apresentam correntes faradáicas significativas para a oxidação de boro-hidreto. Portanto, esses materiais podem ser uma alternativa para utilizá-los como eletrocatalisadores (35).

Meng *et al.* estudaram as propriedades eletrocatalíticas do óxido de manganês de várias estruturas (α -, β - e δ -MnO₂ amorfo), para as reações de desprendimento e redução de oxigênio em meio alcalino. Os resultados mostraram que a atividade eletrocatalítica é fortemente dependente da estrutura cristalográfica, o qual segue a ordem: α -MnO₂ > AMnO₂ > β -MnO₂ > δ -MnO₂ (27).

Mainar *et al.* desenvolveram catalisadores bifuncionais a base de óxido de manganês (α -MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄), onde estudaram a reação de redução e desprendimento de oxigênio, visando uma aplicação em baterias Zn-ar. Os resultados mostraram que comparado com Mn₂O₃ e Mn₃O₄, α -MnO₂ se mostrou um catalisador promissor para as reações e no teste em bateria Zn-ar (36).

Liu *et al.* desenvolveram óxidos mistos de MnCo não-espinélio suportados em nanotubos de carbono (NCNT/CoxMn_{1-x}O) por um método hidrotérmico simples sem tensoativos, para o estudo de reação de redução e desprendimento de oxigênio e aplicação

em baterias Zn-ar. Os resultados mostraram uma alta atividade tanto para a reação de redução como de desprendimento de oxigênio para o catalisador (NCNT/Co_xMn_{1-x}O) e além disso o catalisador foi estudado como cátodo em bateria Zn-ar mostrando uma alta eficiência, comparável a do Pt/C (37).

CAPÍTULO III

3 OBJETIVOS

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo a pesquisa sistemática do efeito da dopagem do dióxido de manganês com cátions metálicos, como o Bi^{3+} e Ce^{4+} , por caracterizações físico-químicas e pelo estudo, por técnicas eletroquímicas, das atividades dos eletrocatalisadores para as reações de redução e de desprendimento de oxigênio em eletrólito alcalino ($\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$), visando o uso dos mesmos como catalisadores não suportados em cátodos de baterias do tipo metal-ar, sendo aplicados neste trabalho em mini baterias do tipo Zn-ar.

CAPÍTULO IV

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL GERAL

O trabalho experimental desenvolvido nesta pesquisa compreende várias etapas, como sínteses dos catalisadores, preparação de eletrodos e aparatos diversos para montagem da mini bateria Zn-ar. Neste capítulo é descrito como foram realizadas essas etapas e as formas como foram feitas as caracterizações, experimentos eletroquímicos e aplicação dos catalisadores.

4.1 Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados possuíam pureza analítica (P.A.). A Tabela 2 apresenta os reagentes utilizados neste trabalho com as suas respectivas precedências e grau de pureza.

Tabela 02 - Procedência e pureza dos reagentes utilizados:

Reagente	Fórmula Química	Procedência	Teor %
Permanganato de potássio	KMnO ₄	Merck	99.0
Nafion®	C ₇ HF ₁₃ O ₅ S·C ₂ F ₄	Sigma-Aldrich	5
Etileno Glicol	C ₂ H ₆ O ₂	Carlo Erba	99.0
Hidróxido de potássio	KOH	J. T. Baker	88.0
Nitrogênio	N ₂	AGA	5.0
Oxigenio	O ₂	White Martins	99.0
Nitrato de prata	AgNO ₃	Merck	99.8
Carbono Printex 6L	C	Degussa	100.0
Nitrato de bismuto (III) pentahidratado	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	Sigma-Aldrich	98.0
Nitrato amoniacal de cério IV	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	Sigma-Aldrich	99.9
Ácido Nítrico	HNO ₃	Synth	65.0
Cloreto de potássio	KCl	Sigma-Aldrich	99.0

Fonte: Autoria própria

A água empregada para a preparação das soluções e lavagem das vidrarias foi purificada por um sistema Nanopure adquirido da Barnstead, apresentando resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$. As pesagens foram feitas em uma balança Mettler Toledo, modelo AB135-S, com precisão de $\pm 0,01 \text{ mg}$.

Nas medidas eletroquímicas, uma solução aquosa de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizada como eletrólito suporte.

4.2 Sínteses dos catalisadores

4.2.1 Síntese de MnO_2

Dióxido de manganês foi preparado similarmente ao método usado por DeGuzman e colaboradores (38), que envolve basicamente o refluxo a 100°C por um período de 24 horas de uma solução de KMnO_4 e Mn^{2+} , composta de 5,89g de KMnO_4 em 100 mL de H_2O ultrapura na qual foi adicionada uma solução de 8,8g de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em 30 mL de HNO_3 concentrado. Perante estas condições, o produto de interesse, MnO_2 , é produzido de acordo com a reação:

O produto final foi filtrado, lavado exaustivamente com água e seco a 100°C em estufa. O material preparado por esta metodologia recebeu a denominação de OMS-2.

4.2.1.1 Síntese de OMS-2 dopado com bismuto e cério

Para dopagem dos catalisadores OMS-2 com Bi^{3+} e com Ce^{4+} , o procedimento experimental foi adaptado da metodologia descrita em 4.2.1, conforme metodologia proposta por DeGuzman e colaboradores (38) cujo procedimento é descrito em detalhes nos tópicos a seguir.

4.2.1.2 Síntese de OMS-2 dopado com bismuto

Uma solução aquosa contendo 5,89 g de KMnO_4 em 100 mL de H_2O foi adicionada à uma outra solução contendo 8,8 g 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 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 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, sendo em seguida

filtradas, lavadas exaustivamente com água e secas a 100°C em estufa. O material preparado por esta metodologia recebeu a denominação de BiOMS-2.

4.2.1.3 Síntese de α -MnO₂ modificado com cério

Uma solução aquosa contendo de 5,89 g de KMnO₄ em 100 mL de H₂O foi adicionada à uma solução contendo 8,8 g de MnSO₄.H₂O em 30 mL de H₂O e 3 mL de HNO₃ concentrado. Em seguida, uma solução de (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ foi então adicionada à mistura anterior até que a concentração final de Ce⁴⁺ atingisse o valor de 0,01 mol.L⁻¹. As soluções foram mantidas em refluxo durante 24 horas, sendo em seguida filtradas, lavadas exaustivamente com água e secas a 100°C em estufa. O material preparado por esta metodologia recebeu a denominação de CeOMS-2.

4.2.2 Síntese de nanopartículas de prata em carbono

O procedimento experimental de síntese das nanopartículas de prata suportadas em carbono, foi adaptado da metodologia descrita por Skrabalak e colaboradores (39).

Uma suspensão composta por 3 g de carbono em 5 mL de C₂H₄(OH)₂ foi adicionada a uma solução de 0,6 g de AgNO₃ em 5 mL de C₂H₄(OH)₂. As misturas foram mantidas em refluxo a 150°C, durante 1h e em seguida, filtradas, lavadas exaustivamente com água e secas a 90°C em estufa. Os materiais preparados por esta metodologia receberam a denominação de Ag/C 20%.

4.2.3 Síntese de nanopartículas de prata em OMS-2

O procedimento experimental de síntese das nanopartículas de prata suportadas em OMS-2 consiste num método poliol modificado, conforme descrito em detalhes a seguir. Uma solução aquosa contendo 20 mg de OMS-2, 148 mg de citrato de sódio e 15 ml de etilenoglicol foi adicionada à 85 ml de água. As misturas foram mantidas em agitação até atingir a temperatura de 95°C, após o qual, adicionou-se 1 ml de solução aquosa de AgNO₃ 23,8x10⁻³ mol L⁻¹, mantendo-se o sistema nesse estado por 1 minuto. Em seguida, o sistema foi imediatamente resfriado com banho de gelo, centrifugado, lavado com água, etanol e seco em estufa a 90 °C por 1 hora. O material preparado recebeu a denominação de Ag/OMS-2.

4.3 Caracterização física dos catalisadores

A morfologia dos materiais produzidos foi determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando-se um equipamento LEO Mod. 440 e por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) utilizando-se um microscópio JEOL modelo JEM2100 LaB₆ – 200 Kv. Uma análise mais detalhada das partículas dos catalisadores sintetizados foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. Pela técnica de Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) foi possível quantificar e estimar a composição atômica das partículas. A análise geral das imagens de MET foi realizada pelo software ImageJ (40). Os materiais analisados por MET foram dispersos em álcool isopropílico em um sistema de ultrassom e uma alíquota da suspensão das amostras de cada material foi depositada em grades de cobre recobertas por um filme de carbono. Os materiais depositados nas grades foram então armazenados em um dessecador sob vácuo para evaporação do solvente antes de serem submetidos a análise.

A caracterização estrutural dos diferentes eletrocatalisadores foram realizadas pela técnica de difração de raios X (DRX). As medidas foram efetuadas em um difratômetro BRUKER modelo D8 ADVANCE equipado com uma fonte de radiação Cu K_α ($\lambda = 1,5425 \text{ \AA}$), operando no modo de um tempo fixo a $0,02^\circ$ e tempo de irradiação de 0,5s por passo. Para identificação das estruturas formadas, os difratogramas obtidos foram comparados com os difratogramas padrões, utilizando o software Diffac Eva v 4.2 da Bruker. Em alguns casos, os difratogramas foram refinados pelo método de Rietveld, utilizando para isso o programa TOPAS versão 5.0 (Bruker).

Avaliações dos bandgaps dos catalisadores OMS-2, BiOMS-2 e CeOMS-2 foram realizadas a partir de dados de UV-vis obtidos a partir dos filmes dos materiais pela técnica de reflectância difusa. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis-NIR (modelo Cary 5G da Varian, Califórnia) utilizando-se uma esfera de integração.

4.4 Caracterização eletroquímica dos catalisadores

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica confeccionada em vidro convencional de encaixe para três eletrodos. A célula eletroquímica está representada na Figura 4.

Figura 04 - Representação esquemática da célula eletroquímica.

Fonte: Autoria própria

Os eletrodos de trabalho foram compostos pelos eletrocatalisadores depositados fisicamente sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo, em um eletrodo de disco rotatório, na forma de uma camada ultrafina porosa (1-2 μm). Para preparação da camada ultrafina (41), uma suspensão aquosa do material (10 mL de água + 25 mg de eletrocatalisador + 20 μL de Nafion® 5%) foi preparada por dispersão em ultrassom. Para a preparação dos eletrodos, foi depositada uma alíquota de 25 μL desta suspensão sobre a superfície do substrato de carbono vítreo, o qual foi posteriormente submetido a secagem utilizando N_2 , em temperatura ambiente. O eletrodo auxiliar foi formado por uma placa de platina de 1 cm^2 de área. O eletrólito utilizado foi uma solução aquosa de KOH 1,0 mol L^{-1} e, como eletrodo de referência, foi utilizado o de Hg/HgO . Os experimentos eletroquímicos foram conduzidos em temperatura ambiente.

A voltametria cíclica foi utilizada para avaliação das características eletroquímicas e da estabilidade dos catalisadores no eletrólito suporte saturado com N_2 . Todas as curvas de voltametria cíclica relatadas neste trabalho correspondem ao terceiro ciclo voltamétrico. As curvas de polarização referentes à reação de redução de oxigênio e reação de desprendimento de oxigênio 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. As curvas de polarização para a reação de redução de oxigênio foram obtidas utilizando-se a técnica de eletrodos de disco rotatório, cujas velocidades de rotação do eletrodo variaram de 100 a 1600 rpm, respectivamente. As medidas eletroquímicas foram realizadas em um Potenciostato Autolab PGSTAT30 equipado com um módulo de eletrodo de disco-anel rotatório e utilizando-se o software N.O.V.A.[®] 1.0. Os experimentos hidrodinâmicos foram realizados utilizando-se um eletrodo de disco-anel rotatório da Pine Instruments constituído por um disco de carbono vítreo central (área = $0,2775 \text{ cm}^2$) e anel de Pt. As velocidades de rotação do eletrodo foram controladas por um equipamento AFMSRE/ASR da Pine Instruments Co. System.

As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas utilizando-se um módulo FRA2 μ Autolab Tipo III potenciostato / galvanostato (Metrohm Autolab BV, Holanda). Um sistema convencional de três eletrodos foi utilizado, sendo que o eletrodo de trabalho foi um eletrodo de disco rotatório, constituído por disco de carbono vítreo central (área = $0,2475 \text{ cm}^2$), onde o mesmo foi utilizado para as medidas de impedância, sendo modificado com os materiais estudados neste trabalho. O sistema $\text{AgCl/Ag} / \text{KCl}$ (3 M) e um fio de Pt foram utilizados como eletrodos de referência e contra eletrodo, respectivamente. Os dados obtidos foram analisados usando-se o software Zview (Scribner and Associates)

4.5 Bateria Zinco-Ar

A Figura 5 mostra os componentes da mini-bateria, construída a partir de uma placa acrílica ($2 \text{ cm}^2 / 2 \text{ cm}^2$), na qual foi feita uma cavidade com capacidade de 1,5 mL para o armazenamento do eletrólito ($\text{KOH } 6 \text{ mol L}^{-1}$) e inserção do ânodo, composto por uma placa de zinco de 1 cm x 1,25 cm. A bateria foi completada pela conexão do cátodo que foi produzido na forma de eletrodo de difusão de gás em tecido de grafite, o qual,

com o auxílio de um tela de aço inox, foi parafusado na placa acrílica sobre a cavidade, de modo que a camada catalítica ficasse exposta ao eletrólito e a camada porosa voltada para a atmosfera. A tela de aço inox que serviu de suporte para fixação da camada catalítica na bateria, foi utilizada também como coletora de corrente. Para confecção dos eletrodos de difusão de gás, os catalisadores foram depositados sobre uma camada microporosa de carbono, previamente depositada sobre um tecido de carbono Panex 30 PW03, em uma região demarcada com área geométrica de $1,54 \text{ cm}^2$, seguindo a metodologia descrita por Paganin *et al.* (42). A camada catalítica era composta por uma mistura de 3,08 g de catalisador + 3 gotas de Nafion® (1/10 em isopropanol) sendo previamente diluída em um pequeno volume de isopropanol (05 gotas) e espalhada sobre a camada microporosa com auxílio de um pincel de cerdas macias. Após o termino a transferência da camada catalítica, o tecido de grafite foi então transferido para um forno a 80°C em atmosfera inerte de N_2 por 02 horas para sinterização e fixação da camada catalítica. O eletrólito, $\text{KOH } 6 \text{ mol L}^{-1}$, foi injetado na bateria após a montagem e os diferentes catalisadores foram analisados por meio das curvas de polarização e impedância eletroquímica das baterias. As medidas foram efetuadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab (BV, Holanda), modelo PGSTAT30, equipado com um módulo FRA2 $\mu\text{Autolab}$ Tipo III controlado pelo software N.O.V.A.® 1.0 e os dados obtidos foram analisados utilizando-se o software Zview (Scribner and Associates).

Figura 05 - Fotos dos constituintes (a) e da mini bateria (b) do tipo Zn-ar. 1) reservatório; 2) placa de zinco (ânodo); 3) espaçador de silicone; 4) eletrodo de difusão de gás (cátodo) e 5) tela de aço inox (coletor de corrente).

Fonte: Autoria própria

CAPÍTULO V

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção do trabalho, subdivida em caracterização física e estruturais dos catalizadores, caracterização eletroquímica e aplicação, estão apresentados e discutidos os resultados obtidos para os materiais preparados.

5.1 Caracterizações químicas e estruturais dos catalisadores

5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que fornece informações sobre a morfologia e permite a análise semi-quantitativa de elementos químicos de uma amostra sólida. Na Figura 3, apresentam-se as imagens obtidas para os catalisadores MnO_2 e Bi-OMS2.

Figura 06 - Imagens das estruturas dos catalisador: A) OMS-2 e B) BiOMS-2 obtidas por MEV.

Fonte: Autoria própria

As imagens apresentadas na Figura 06 permitem a visualização de estruturas na forma de bastões formando aglomerados de partículas com dimensões nanométricas, que são típicas do dióxido de manganês com estrutura alfa ($\alpha\text{-MnO}_2$). Aparentemente o processo de dopagem do dióxido de manganês com bismuto não afeta significativamente as propriedades morfológicas do dióxido de manganês. Uma análise mais detalhada das

propriedades morfológicas dos óxidos, efetuada por MET, será apresentada na sessão a seguir, juntamente com os demais materiais sintetizados, utilizando-se a técnica de microscopia eletrônica de transmissão.

5.1.2 Espectroscopia por Dispersão de Energia - EDS-STEM

A composição das amostras estudadas pode ser confirmada por meio dos estudos de EDS e pelo mapeamento dos elementos por STEM coletados através do filme, para OMS-2 (Figura 07), BiOMS-2 (Figura 08) e CeOMS-2 (Figura 10).

Podemos observar nas imagens de mapeamento de EDS, obtidas a partir da imagem de STEM da Figura 07, o sinal referente aos elementos Mn, K e O. Na imagem *overlay*, que representa a sobreposição de imagens de todos os elementos mapeados, observa-se a distribuição dos constituintes nos bastões de MnO_2 . Nota-se que aparentemente alguns bastões não possuem potássio em sua composição. Esse fato indica a presença de duas estruturas distintas e esse fato será melhor discutido na seção de caracterização estrutural por difração de raios X.

Na Figura 08, que é referente ao catalisador BiOMS-2, podemos observar a presença de oxigênio, potássio, manganês e uma pequena quantidade do bismuto, que é o dopante do material, adicionado com o intuito de incrementar a condutividade do dióxido de manganês. Na imagem de STEM, temos o mapeamento dos elementos constituintes da região obtida por EDS, mostrado na Figura 08. Da mesma forma que no caso anterior, percebe-se a formação de estruturas ricas e pobres em potássio.

A fim de analisar o processo de incorporação de bismuto no catalisador BiOMS-2, na Figura 09 apresenta-se o gráfico de dispersão de energia para os elementos mapeados. Nota-se claramente a presença dos elementos principais Mn, O, e K. No insert da figura destaca-se o sinal do bismuto, mostrando que mesmo em pequena quantidade sua presença é inequívoca.

Figura 07 - Imagens do mapeamento dos elementos constituintes do OMS-2, por EDS.

Fonte: Autoria própria

Figura 08 - Imagem de STEM e de mapeamento de elementos obtidas por EDS para o catalisador BiOMS-2.

Fonte: Autoria própria

Figura 09 - Gráficos de EDS para o catalisador BiOMS-2.

Fonte: Autoria própria

Na Figura 10, a análise por EDS do catalisador CeOMS-2 mostra, assim como nos casos anteriores, a formação de estruturas ricas e pobres em potássio. Os elementos principais Mn, O e K são claramente visíveis em toda a superfície do catalisador. Por outro lado, o elemento Ce apresenta um sinal consideravelmente atenuado indicando que o mesmo deve estar presente em uma quantidade inferior a apresentada para o catalisador dopado com Bi. De todo modo, a presença desse elemento pode ser claramente observada pelo gráfico de dispersão de energia no insert da Figura 11.

Figura 10 - Imagem de STEM e de mapeamento de elementos obtidas por EDS para o catalisador CeOMS-2.

Fonte: Autoria própria

Figura 11 – Gráficos de EDS para o catalisador CeOMS-2.

Fonte: Autoria própria

5.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão - MET

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada para avaliar um pouco mais detalhadamente as características morfológicas dos materiais preparados. Na Figura 12 apresentam-se as imagens de MET obtidas para os catalisadores OMS-2, BiOMS-2, CeOMS-2 e Ag/OMS-2.

Nas Figuras 12A a 12D, é possível observar que os catalisadores de dióxido de manganês são formados por nanopartículas na forma de bastões com dimensões que variam entre 50 e 100 nm. Estes resultados confirmam aquele obtido por MEV, apresentado na seção anterior na Figura 06, que indicavam a formação de estruturas desse tipo. Partículas de dióxido de manganês no formato de bastões são típicas de estruturas do tipo alfa ou beta. A estrutura alfa é uma das estruturas de maior atividade eletrocatalítica para a RRO.

Figura 12 - Imagens de MET da superfície dos catalisadores A) OMS-2; B) BiOMS-2; C) CeOMS-2; D) Ag/OMS-2

Fonte: Autoria própria

A presença da estrutura de fase beta não pode ser descartada, pois conforme discutido na seção de STEM, notou-se a formação de dois tipos de estruturas, uma rica e uma pobre em potássio. Estruturas do tipo alfa são formadas na forma de túneis 2x2 que apresentam teor variável de potássio. Já a estrutura beta, por sua geometria e dimensões 1x1, não comporta a presença de potássio no túnel central. A ausência de partículas com outro tipo de morfologia indica a não formação de outras fases além das consideradas até aqui. De modo a verificar ainda melhor este fato e encontrar informações mais detalhadas sobre as modificações estruturais causadas pelo processo de dopagem do dióxido de manganês com cátions metálicos, os materiais sintetizados serão analisados por difração de raios X, cujos resultados experimentais serão apresentados mais adiante.

Na Figura 12D apresenta-se a imagem obtida para o catalisador Ag/OMS-2. Além das características particulares apresentadas pelo MnO_2 na forma de bastão, observa-se a presença de outras partículas polidispersas com formatos variados que pelo contraste apresentado aparentemente são partículas de prata. A dispersão de tamanho pode estar relacionada com o controle da cinética de formação das partículas e concentração de precursor utilizado na síntese. De qualquer modo, percebe-se a formação de um número considerável de partículas um pouco aglomeradas sobre os bastões de MnO_2 , mas que ainda assim podem prover um contato íntimo necessário para a minimização da resistividade do semiconductor MnO_2 que é a razão pela qual esse material foi preparado inicialmente. A presença de prata na estrutura será confirmada mais adiantes nos resultados apresentados para a caracterização estrutural dos catalisadores efetuada por difração de raios X.

5.1.4 Difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica de extrema importância, pois é usada para encontrar as posições relativas dos átomos em um sólido, o que contribui para o entendimento da estrutura e as suas propriedades. As propriedades estruturais dos diferentes catalisadores estudados foram avaliadas pelas características dos seus respectivos difratogramas de raios X. Na Figura 13 estão apresentados os difratogramas de raios X do dióxido de manganês puro (OMS-2), dopado com Bi e dopado com Ce. Em todos os casos observam-se difratogramas típicos e característicos de materiais altamente cristalinos. Como podemos observar pelos dados da Tabela 03, os difratogramas podem ser caracterizados pela presença de duas estruturas distintas, $\alpha\text{-MnO}_2$ (PDF#44-0141) e $\text{K}_{2-x}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ (PDF#77-1796), ou simplesmente criptomelano, ambos identificados pelo software de identificação de fases DIFFRAC EVA da Bruker.

As duas fases encontradas demonstram que os óxidos sintetizados apresentam estrutura do tipo tetragonal de corpo centrado, cujas posições espaciais dos átomos no retículo cristalino podem ser descritas pelas operações de simetria do grupo espacial $I4/m$. Nenhum pico de qualquer outro polimorfo pode ser observado nos difratogramas da Figura 13. Esse resultado indica uma grande pureza dos materiais preparados e ainda por cima descarta totalmente a presença do polimorfo $\beta\text{-MnO}_2$ considerado como possível

constituente das amostras analisadas em função das imagens de transmissão apresentadas anteriormente.

A fim de se obter maiores detalhes sobre as características estruturais dos catalisadores estudados, os difratogramas de raios X das amostras OMS-2, BiOMS-2 e CeOMS-2 foram refinados pelo método de Rietveld utilizando-se o software Diffraction Topas, versão 5.0 da Bruker. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 14. Os indicadores de qualidade de refinamento para todos os casos apresentados indicam um perfeito ajuste dos modelos utilizados como input aos dados experimentais. Isso demonstra que a composição de fases encontradas inicialmente serve perfeitamente para descrever as estruturas cristalográficas obtidas, ou seja os óxidos são compostos por duas estruturas distintas que se caracterizam pelo variado teor de potássio, sendo uma rica e outra pobre em potássio.

As estruturas apresentam pequena variação de tamanho médio de cristalito obtidas pelo refinamento, entre 5,79 e 7,22 nm para a estrutura α -MnO₂ e entre 11,61 e 14,65 nm para a estrutura criptomelano. A estrutura criptomelano apresenta uma leve expansão do volume de célula unitária para os catalisadores dopados comparado com o óxido puro, bem como uma variação dos parâmetros de rede. Esse efeito pode ser melhor compreendido pela curva do gráfico apresentado na Figura 15, onde o volume da célula unitária é plotado em função do raio cristalino do cátion dopante.

Figura 13 - Difrátogramas de raios X para: OMS-2, BiOMS-2 e CeOMS-2.

Fonte: Autoria própria

Figura 14 - Refinamento de estrutura dos catalisadores OMS-2, BiOMS-2 e CeOMS-2 efetuado pelo método de Rietveld.

Fonte: Autoria própria

Figura 15 - Variação do volume da célula unitária dos óxidos de manganês em função do raio cristalino do cátion dopante

Fonte: Autoria própria

Claramente, observa-se pelo gráfico da Figura 15 que o volume da célula unitária aumenta proporcionalmente com o aumento do tamanho do cátion dopante caracterizado pelo seu raio cristalino, onde $r_{\text{Mn}} < r_{\text{Ce}} < r_{\text{Bi}}$.

Os resultados apresentados na Tabela 03, juntamente com os da Figura 15 sugerem que a dopagem do dióxido de manganês pelos diferentes cátions estudados resulta numa substituição de átomos da rede cristalina do MnO_2 pelos cátions dopantes que são maiores que os cátions de manganês como observado pelos dados apresentados na Tabela 04. A maneira pela qual a estrutura cristalina do dióxido de manganês é afetada pelo processo de dopagem pode ser descrita por um mecanismo proposto por King'andu *et. al.* (43) De acordo com os autores, em materiais puros com estruturas similares aos estudados neste trabalho existe um balanço de carga obtido por processos de troca de cátions, cujo mecanismo proposto, pode ser representado por:

onde o termo $^{VIII}\square^0$ representa uma vacância octa-coordenada presente no túnel do óxido, e que mantém a integridade estrutural.

No caso de óxidos dopados com cátions metálicos este mecanismo de balanço de carga ocorre pela troca dos cátions tri (Mn^{3+}) ou tetravalente (Mn^{4+}) com os cátions dopantes. Essa troca acoplada pode ocorrer nos sítios das regiões dos túneis, situação na qual as vacâncias octaédricas são envolvidas de acordo com o mecanismo descrito acima ou pela troca de cátions na estrutura cristalina do óxido. O tipo de substituição que ocorrerá em cada caso depende do raio cristalino e do número de coordenação do cátion dopante. Para que o cátion dopante substitua o Mn nas estruturas octaédricas MnO_6 , tal cátion deve ser hexa-coordenado e possuir raio cristalino próximo ao do cátion $^{VI}Mn^{3+}$ (0,78 Å) ou do cátion $^{VI}Mn^{4+}$ (0,67 Å), enquanto que se a substituição ocorrer no túnel o cátion dopante deve ser octa-coordenado e possuir raio cristalino próximo ao do cátion K^+ (1,65 Å).

Tomando como base os valores apresentados na Tabela 04 para os raios iônicos e números de coordenação para as diferentes espécies consideradas neste trabalho, espera-se em princípio que o processo de troca catiônica ocorra nos túneis. Entretanto, considerando-se os valores obtidos para os volumes das células unitárias dos diversos materiais sintetizados, é muito mais provável que esta troca tenha ocorrido nas unidades básicas octaédricas MnO_6 , uma vez que todos os cátions estudados como dopantes possuem raio cristalino maior que os cátions de Mn e ao mesmo tempo menores que do potássio. Se a troca ocorresse no túnel, onde o potássio está presente na região central, o esperado seria uma contração do volume da célula e não uma expansão como indicado pelos dados de refinamento. Esse fato pode ainda ser comprovado, notando que apenas uma das arestas da célula unitária tetraédrica é mais afetada pela presença do cátion dopante. Portanto, o processo de dopagem resulta na substituição de cátions de manganês pelos cátions dopantes hexa-coordenados que resulta numa expansão do volume da célula unitária que para um cátion trivalente, como é o caso do bismuto, pode ser ilustrado pela equação (2).

Este processo de dopagem pode ter implicações diretas na atividade eletrocatalítica dos materiais estudados, pois implica num rearranjo dos átomos na rede

crystalina e formação de possíveis sítios reacionais heterogêneos conforme será discutido mais adiante na apresentação dos resultados eletroquímicos.

Pode-se observar ainda pelos gráficos da Figura 16, referente aos materiais Ag/C 20% e Ag/OMS-2 20%, que além dos picos característicos dos óxidos de manganês observam-se também picos adicionais, relativos à prata metálica. Os picos referentes à prata ajustam-se perfeitamente a um sistema cúbico de face centrada cujos parâmetros estruturais e de célula unitária estão apresentados na Tabela 03.

Tabela 03 - Parâmetros da célula unitária e características estruturais dos catalisadores preparados experimentalmente.

Catalisadores	PDF#	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Parâmetros de Rede		Volume (Å ³)	% de fases
				a (Å)	c (Å)		
OMS-2	44-141	Tetragonal	14/m	9,8153	2,8489	274,47	25,19
	77-1796			9,8262	2,8535	275,52	74,81
BiOMS-2	44-141	Tetragonal	14/m	9,8179	2,8488	274,61	30,01
	77-1796			9,8332	2,8523	275,79	69,99
CeOMS-2	44-141	Tetragonal	14/m	9,8120	2,8452	273,92	48,68
	77-1796			9,8327	2,8504	275,59	51,35
Ag/C	87-719	Cúbico	fm-3m	0,4071	-	67,42	
Ag/OMS-2	87-719	Cúbico	fm-3m	0,4071	-	67,42	

Fonte: Autoria própria

Figura 16 - Difrátogramas de raios-X para: Ag/OMS-2, Ag/C e OMS-2.

Fonte: Autoria própria

Tabela 04 - Raios cristalinos e números de coordenação correspondentes para os diversos cátions envolvidos nas estruturas dos materiais sintetizados.

Cátion	Raio Cristalino	Número de Coordenação
Mn ⁴⁺	0,67 Å	6
Mn ³⁺	0,79 Å	6
Ce ⁴⁺	1,01 Å	6
Ce ⁴⁺	1,11 Å	8
Bi ³⁺	1,17 Å	6
Bi ³⁺	1,31 Å	8
K ⁺	1,65 Å	8

5.2 Avaliação das Propriedades Eletroquímicas das Catalisadores

5.2.1 Avaliação por voltametria cíclica

As características eletroquímicas dos catalisadores em meio alcalino foram investigadas inicialmente por voltametria cíclica. Na Figura 17 estão apresentados os

perfis voltamétricos, obtidos após 03 ciclos, para os catalisadores de dióxido de manganês puro e dopado com bismuto ou cério, em solução aquosa de KOH 1,0 mol L⁻¹ saturada com N₂ a uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ em um intervalo de potenciais que variaram de 0,0 a 0,65 V. Um intervalo limitado de potenciais deve ser utilizado para evitar a desativação do catalisador pela formação de Mn₃O₄ que ocorre quando o dióxido de manganês é completamente descarregado, formando Mn(OH)₂ (31).

Figura 17 - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores OMS-2, BiOMS-2 e CeOMS-2, obtidos em solução aquosa de KOH 1,0 mol L⁻¹ saturada em N₂ a 10 mV s⁻¹.

Fonte: Autoria própria

Nota-se na Figura 17 que as curvas são caracterizadas pela presença de vários picos voltamétricos que são associados a uma série de processos redox relacionados com a formação de diferentes espécies com estrutura cristalográfica característica e dependentes do tipo inicial de estrutura do dióxido de manganês, fato esse que já foi relatado em outros trabalhos encontrados na literatura (31-44). Podemos observar também na Figura 17 que o comportamento voltamétrico do catalisador BiOMS-2 difere consideravelmente dos demais. Os picos voltamétricos do óxido dopado com bismuto se mostram mais intensos, quando comparado com os demais materiais e, além disso, um pico adicional é observado em torno de 0,5 vs Hg/HgO / V que pode estar associado à presença do bismuto (45). A

presença de Bi^{+3} pode facilitar a formação de determinadas espécies, como Mn^{+3} , durante o processo descarga levando à intensificação de determinados picos voltamétricos. Esse fato é claramente notado pela maior intensidade de corrente associada aos processos voltamétricos nos potenciais de 0,15 e 0,45 V vs Hg/HgO, que ocorrem na superfície do catalisador BiOMS-2. Tendo em conta os resultados de estudos realizados com materiais similares (31), o pico de corrente em 0,15 V está relacionado à formação de $\text{MnO}(\text{OH})$, enquanto que o pico voltamétrico em 0,45 V corresponde à reoxidação de $\text{MnO}(\text{OH})$ a MnO_2 .

5.2.2 Redução Eletroquímica do Oxigênio

A cinética da reação de redução de oxigênio de todas as amostras preparadas neste trabalho foi investigada por meio de curvas de polarização utilizando o sistema hidrodinâmico de disco rotatório. Em geral, existem dois mecanismos pelos quais a RRO pode ocorrer: a via direta, com transferência de quatro elétrons, ou pela via peróxido, com transferência de dois elétrons (45).

Na via direta, com transferência de 4 elétrons, o oxigênio é completamente reduzido, com formação de OH^- , conforme expresso pela seguinte reação:

Já na via peróxido, com transferência de 2 elétrons, o oxigênio não é completamente reduzido e peróxido de hidrogênio é formado como produto final (reação 23). Dependendo do tipo de catalisador utilizado, o peróxido pode ser subsequentemente reduzido para OH^- por via eletroquímica (reação 24) ou por desproporcionamento do peróxido (reação 25). No primeiro caso, o número total de elétrons transferidos na reação também é 4, como no caso do mecanismo direto. Já no processo de desproporcionamento, a reação também pode ocorrer por 4 elétrons, desde que o oxigênio regenerado se reduza novamente na superfície do catalisador.

Em eletrólitos alcalinos, os catalisadores clássicos utilizados para esse tipo de reação, como por exemplo, Pt (46), Ag (47) e Au (48), favorecem a reação pela via direta de 4 elétrons. Outros catalisadores, como carbono e alguns metais de transição, favorecem a reação via peróxido, 2 elétrons, embora em alguns óxidos a reação via 4 elétrons (45) também seja possível.

As curvas de polarização hidrodinâmicas para a RRO obtidas a partir de um eletrodo de disco rotatório, a uma velocidade de 900 rpm, para os diferentes catalisadores preparados/estudados estão apresentadas nas Figuras 18, 19 e 20. Curvas de polarização para catalisadores de carbono em pó e de prata dispersa em carbono e um catalisador comercial de Pt/C foram incluídas na Figura 19 para fins de comparação, já que comprovadamente, em carbono, a RRO ocorre pelo mecanismo peróxido e em Ag e Pt pelo mecanismo direto, servindo, portanto, como limiares para o processo estudado.

A configuração utilizada para confecção dos eletrodos de trabalho foi a de camada ultrafina porosa. Nesse tipo de configuração, uma camada extremamente fina, contendo entre 1 e 2 μm de catalisador, é utilizada para recobrir a superfície do disco de carbono vítreo. Nessas condições, possíveis efeitos resistivos podem ser mascarados. Embora a configuração de eletrodo de camada ultrafina porosa não seja a mais adequada para averiguar efeitos de resistividade de superfícies eletródicas, o primeiro ponto a se ressaltar é a baixa condutividade eletrônica apresentada pelo catalisador puro de MnO_2 . A curva de polarização deste material apresenta um acentuado caráter ôhmico pelo fato de ser um semicondutor, de modo que seu aproveitamento como material eletródico só é possível mediante algum tipo de remediação para o problema de condutividade. A maneira mais usual é pela combinação com um suporte condutor, sendo o mais usual o carbono na forma de pó de alta área superficial.

Do ponto de vista de conversão de energia, o maior problema é que o carbono promove a RRO pelo mecanismo peróxido, o que é altamente inconveniente para os dispositivos de conversão de energia considerados neste trabalho, pois isto significa perda de eficiência e possível fragilização de componentes dos dispositivos, como membranas poliméricas, por exemplo, que podem se degradar pela formação de radicais hidroxilas que são fortemente oxidantes. Além disso, o carbono impede a utilização do MnO_2 como catalisador bifuncional, pois nos ciclos de recarga das baterias o potencial do cátodo pode

atingir elevados, como por exemplo, até a 3,0 V e nessas condições o carbono degrada-se completamente sendo convertido em CO_2 .

Figura 18 - Curvas de polarização para a RRO em: OMS-2, BiOMS-2 e CeOMS-2. $v = 3 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrólito aquoso de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com O_2 . Velocidade de rotação do eletrodo: 900 rpm.

Fonte: Autoria própria

Figura 19 - Curvas de polarização para a RRO em: BiOMS-2, CeOMS-2, Ag/C, Carbono e Pt/C. $\nu = 3 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrólito aquoso de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com O_2 . Velocidade de rotação do eletrodo: 900 rpm.

Fonte: Autoria própria

Outra estratégia para minimizar o efeito de baixa condutividade do MnO_2 é pela dopagem com alguns tipos de cátions metálicos, como é o caso do bismuto e do cério. Os resultados apresentados na Figura 18 demonstram que, aparentemente, as dopagens do dióxido de manganês com diferentes cátions metálicos resultam de alguma forma num aumento considerável de condutividade eletrônica, o que pode eventualmente permitir seu uso na forma pura, sem necessidade de mistura com carbono ou qualquer outro material. Enquanto a curva de polarização para o óxido puro caracteriza-se por um elevado efeito ôhmico, a ponto de não definir patamar difusional, todas as demais curvas apresentam um perfil típico de materiais condutores com baixo efeito ôhmico, com corrente limite difusional bem definida. Adicionalmente, o uso dos diferentes cátions como dopantes aparentemente resulta em algum tipo de efeito catalítico caracterizado pelo deslocamento das curvas de polarização para menores sobrepotenciais na região de ativação. Conforme demonstrado na seção de caracterização estrutural dos catalisadores, a dopagem do MnO_2 com Bi^{3+} e Ce^{4+} promove mudanças nas dimensões da célula unitária. Na prática, esse resultado indica que a distância interatômica dos átomos na superfície dos catalisadores dopados é diferente da apresentada pelos átomos na

superfície do óxido puro. A substituição de cátions Mn^{4+} ou Mn^{3+} com um cátion um pouco maior, no caso Ce^{4+} ou Bi^{3+} , pode resultar na formação de sítios catalíticos mais ativos para a RRO mediante o ajuste da distância de ligação Mn-Mn em alguns sítios superficiais. Considerando-se o resultado global, o material que apresentou melhor desempenho catalítico foi o dióxido de manganês dopado com cério, CeOMS-2. Um resultado ainda mais surpreendente é aquele apresentado na Figura 19, onde as curvas de polarização para a RRO dos dois óxidos dopados com cátions são comparadas com as de alguns materiais de referência, ou seja, carbono, Ag/C 20% e Pt/C 20% Etek. Pode-se observar que as curvas de polarização apresentam características muito similares a do catalisador comercial de platina, Pt/C, com valores de potencial de meia-onda e correntes limites difusionais muito próximos entre si. Na verdade, os catalisadores BiOMS-2 e CeOMS-2 apresentam atividade, na região de controle cinético, ligeiramente superior à da Pt e muito superior à prata e ao carbono, comportamento que normalmente não é observado para os óxidos suportados em carbono que são menos ativos.

Apesar do resultado altamente promissor, vale ressaltar novamente que o sistema de eletrodos de camada ultrafina não é o mais adequado para averiguar efeitos de resistividade. Pequenas variações de espessura podem mascarar possíveis efeitos de resistividade, conforme será demonstrando mais adiante pelos estudos de impedância eletroquímica. Resultados mais realistas podem ser obtidos quando os catalisadores são utilizados em sistemas práticos ou modelo como será demonstrado nas seções posteriores, onde os catalisadores foram utilizados no cátodo de mini baterias alcalinas do tipo Zn/ar onde a espessura da camada contendo o catalisador de interesse é bem mais elevada, situação na qual pequenas variações não são significativas.

Todavia, os resultados apresentados acima são muito importantes do ponto de vista prático. Em primeiro lugar, a possibilidade de utilizar este material sem mistura com carbono, possibilita sua aplicação como catalisador bifuncional. Ao contrário do carbono, o MnO_2 é perfeitamente estável nas condições experimentais de interesse para uso em cátodos de células a combustível ou baterias alcalinas recarregáveis.

Figura 20 - Curvas de polarização para a RRO em BiOMS-2 e Ag/OMS-2 20%, $\nu = 3 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrólito aquoso de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com O_2 . Velocidade de rotação do eletrodo: 900 rpm.

Fonte: Autoria própria

O resultado apresentado Figura 20 é mais um indicativo de que o processo de dopagem do óxido de manganês é um processo extremamente eficaz para incremento de condutividade deste tipo de material. Observa-se que a curva de polarização para a RRO em BiOMS-2 é equivalente à curva de polarização do óxido puro, ao qual adicionou-se 20% em massa de Ag na forma de nanopartículas. Conforme visto na Figura 12, existe um íntimo contado das partículas de Ag com o MnO_2 , de modo que a grande resistividade do óxido é minimizada pela interação deste com um substrato altamente condutor, o que deve facilitar a transferência eletrônica deste para o oxigênio. Rigorosamente, o desempenho eletrocatalítico é melhor para o material BiOMS-2.

Analisando as curvas de polarização da Figura 19 acima, do ponto de vista mecanístico, podemos notar alguns fatos interessantes. Em primeiro lugar, percebe-se claramente que a curva de polarização que apresenta maior patamar difusional é a do catalisador comercial Pt/C. Quanto maior for o valor de corrente limite difusional obtido, maior será também o número de elétrons transferido na reação. Esse fato é esperado,

sendo bem conhecido que a platina catalisa a RRO por $4e^-$ nas condições experimentais utilizadas neste trabalho. Por outro lado, observa-se que o valor de corrente limite difusional obtido para o catalisador Ag/C é bem menor do que o esperado. É de amplo conhecimento que prata é um excelente catalisador para a RRO em meio alcalino e que na ausência de contaminantes que possam bloquear os sítios ativos, esse material é capaz de promover a redução do oxigênio pela rota direta com transferência de $4e^-$. A explicação dessa aparente discrepância é a baixa carga de catalisador obtida, conforme quantificação de fases obtida pelo método Rietveld apresentado pela Figura 21.

Figura 21 - Quantificação de fases pelo método de Rietveld para o catalisador Ag/C preparado experimentalmente.

Autoria própria

Fonte:

Percebe-se que, embora o planejamento inicial fosse para a obtenção de um catalisador contendo 20% de Ag, na prática apenas uma fração deste valor foi obtido, ou seja, 1,98%. Isso explica a baixa atividade apresentada pelo catalisador. Vale ressaltar, no entanto, que mesmo com uma carga baixa de catalisador, ainda assim o desempenho para a RRO é melhor do que o obtido com carbono puro.

Analisando as curvas de polarização para a RRO catalisada pelos óxidos, percebe-se que os valores das correntes limites difusionais situam-se entre os de Pt/C (limiar de $4e^-$) e os de carbono e Ag/C (limiar de $2e^-$), ou seja, o número de elétrons transferidos deve estar entre 2 e 4. Este fato sugere que a RRO catalisada pelos óxidos dopados pode ocorrer por diferentes rotas. A primeira possibilidade é a ocorrência simultânea do mecanismo direto e do mecanismo peróxido. Outra possibilidade é a formação de peróxido como intermediário que é reconvertido em oxigênio na superfície dos óxidos em um processo heterogêneo de desproporcionamento (43). Na ocorrência deste processo, os menores valores de correntes limites difusionais obtidos para os óxidos, em comparação com Pt/C, indicariam que nem todo o peróxido gerado na RRO seria desproporcionado na superfície dos óxidos regenerando o oxigênio que é reduzido em uma etapa posterior.

Para que se facilite ainda mais a análise dos resultados apresentados acima, as curvas de polarização para a reação de redução de oxigênio obtidas em várias velocidades de rotação foram utilizadas para a construção de gráficos de Levich, a partir dos quais é possível calcular e determinar o número de elétrons envolvidos na RRO para cada catalisador. Dessa forma, é possível discutir os resultados de uma maneira quantitativa.

A equação de Levich (49) pode ser representada pela equação 5:

$$i_d = B\omega^{0,5} \quad \text{Eq. 5}$$

onde,

i_d = densidade de corrente difusional (mA cm^{-2})

$B = 0,62.n.F.D^{(2/3)}.v^{(-1/6)}.C^0$ (coeficiente de Levich em $\text{mA (rad.s}^{-1})^{-1/2}$)

ω = velocidade angular em rad s^{-1}

n = número de elétrons transferidos por moléculas de espécies reagentes

F = constante de Faraday (C mol^{-1})

D = coeficiente de difusão da espécie reagente ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

v = viscosidade cinemática do meio ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

C^* = concentração da espécie reagente no meio da solução (mol cm^{-3}) (50).

As curvas de Levich para os catalisadores aqui sintetizados, BiOMS-2 e CeOMS-2 e para os catalisadores comerciais, carbono e Pt/C, estão apresentadas na Figura 22, abaixo.

Figura 22 - Curvas de Levich para a RRO dos materiais sintetizados: BiOMS-2, CeOMS-2, dos catalisadores comerciais, carbono e Pt/C. Eletrólito aquoso de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com O_2 .

Fonte: Autoria própria

A partir dos valores dos coeficientes angulares obtidos das curvas de Levich, e dos valores de $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, $D = 1,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\nu = 1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $C^* = 1,1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ (51), pode-se calcular o número de elétrons envolvidos na reação de redução de oxigênio para BiOMS-2, CeOMS-2, carbono e Pt/C. Os resultados obtidos estão incluídos na Figura 22. Conforme esperado, para o catalisador de carbono $n = 2$, e para Pt/C $n = 4$. Para Ag/C, o valor obtido de 2,4 foi um pouco superior ao do carbono. Tanto carbono como prata são ativos para a RRO. Entretanto, o carbono catalisa a reação pelo mecanismo peróxido, enquanto que a prata pelo mecanismo direto. Como a superfície do catalisador possui uma quantidade de carbono extremamente superior à de prata, a maior parte das moléculas de oxigênio são catalisadas a peróxido, o que justifica o baixo número de elétrons transferidos por esse catalisador. Já para os catalisadores BiOMS-2 e CeOMS-2 os valores de n foram próximos, mas menores que 4, concordando

com os dados experimentais já observados anteriormente, confirmando que a RRO tende a 4 elétrons, mas a reação passa obrigatoriamente pela formação de peróxido de hidrogênio. Entretanto, esse resultado ainda não nos permite definir qual é o tipo de mecanismo geral pelo qual os óxidos catalisam a RRO. Uma alternativa que pode revelar algum detalhe adicional que permita esclarecer um pouco mais qual o tipo de mecanismo de reação preponderante, são os gráficos de Koutecky-Levich.

Os gráficos de Koutecky-Levich são construídos a partir da equação (6). Esta equação é aplicável na região de controle misto (cinético e difusional), onde os voltamogramas de varredura linear da reação são de primeira ordem com relação às espécies reagentes. A corrente observada num eletrodo de disco rotatório, i , pode ser expressa por (53):

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{ik} + \frac{1}{id} \quad \text{Eq. 6}$$

Sendo i_d a corrente limite difusional expressa por:

$$i_d = B\omega^{1/2} \quad \text{Eq. 7}$$

$$B = 0,62.n.F.A.D^{2/3}.\nu^{-1/6}.C^* \quad \text{Eq. 8}$$

$$i_k = \text{corrente cinética expressa por:} \quad \text{Eq. 9}$$

$$i_k = FAnK(E)C^* \quad \text{Eq. 10}$$

onde:

n = número de elétrons transferidos por mol da espécie reagente

A = área do eletrodo

F = constante de Faraday

D = coeficiente de difusão da espécie reagente

ν = viscosidade cinemática

C^* = concentração da espécie reagente do seio da solução

$k(E)$ = constante de velocidade da reação, à qual é dependente do potencial do eletrodo

ω = velocidade angular em rad s^{-1}

Figura 23 - Curvas de Koutechy-Levich para a RRO nos materiais sintetizados: BiOMS-2 e CeOMS-2 em nos materiais de referência. Eletrólito aquoso de KOH 1,0 mol L⁻¹ saturado com O₂.

Fonte: Autoria própria

Essa equação envolve a hipótese de uma distribuição uniforme de corrente e uma contribuição desprezível no sentido inverso da reação. Portanto, o gráfico de i^{-1} versus $\omega^{-1/2}$, para diferentes valores de potencial, devem apresentar um comportamento linear com interceptos que correspondem a i_k e inclinações que permitem avaliar n , dado pela Eq. 8. A Figura 23 mostra os gráficos de i^{-1} versus $\omega^{-1/2}$ para a reação de redução de oxigênio em diferentes potenciais do eletrodo para diferentes catalisadores. Notamos claramente comportamentos distintos para os materiais estudados. A linearidade das curvas dos catalisadores Pt/C, Ag/C e C, indica que para esses materiais a Eq. 8 é aplicável. Aliado ao fato de que para esses materiais, além da linearidade, existe um perfeito paralelismo entre as retas para diferentes potenciais, conforme ilustrado pelas curvas da Figura 24 para o catalisador comercial Pt/C 20%, pode-se concluir que a essa reação se aplica a uma cinética de primeira ordem com relação ao O₂ dissolvido. Além

disso, por meio do coeficiente angular calculado pela Eq. 10 com os parâmetros (52) $D = 1,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $C^* = 1,1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$, $\nu = 1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $F = 96485 \text{ Cmol}^{-1}$ e $A = 0,196 \text{ cm}^2$, os valores de $n = 2$ para o carbono, 2,4 para Ag/C 2% e 4 para Pt/C 20% corroboram perfeitamente com os valores encontrados pelos gráficos de Levich apresentados anteriormente.

Figura 24 - Curvas de Koutecky-Levich para a RRO em diferentes potenciais para o catalisador comercial Pt/C 20%. Eletrólito aquoso de KOH 1,0 mol L⁻¹ saturado em O₂.

Fonte: Autoria própria

Por outro lado, as curvas de Koutecky-Levich para os catalisadores BiOMS-2 e CeOMS-2 apresentam um comportamento totalmente distinto dos apresentados acima. As curvas não apresentam linearidade na faixa total de corrente analisada, indicando que a expressão de Koutecky-Levich não se aplica no presente caso. De fato, uma visão mais detalhada dos gráficos de Koutecky-Levich a diferentes potenciais, tomando como exemplo o catalisador CeOMS-2, é apresentada na Figura 25. Comportamento similar ao observado na Figura 25 abaixo tem sido estudado em detalhes por Calvo e colaboradores (54).

Figura 25 - Curvas de Koutecky-Levich para a RRO em diferentes potenciais para o catalisador CeOMS-2. Eletrólito aquoso de KOH 1,0 mol L⁻¹ saturado em O₂.

Fonte: Autoria própria

O efeito não usual de curvatura nas curvas de Koutecky-Levich para a RRO é atribuído a um processo de regeneração de oxigênio produzido pela decomposição heterogênea do peróxido de hidrogênio (reação de desproporcionamento) formado na reação de redução de oxigênio. A curvatura das retas pode ser explicada utilizando o mecanismo proposto por McIntyre para reações eletroquímicas catalíticas heterogêneas (55-56). No estudo desenvolvido por Calvo e colaboradores (54) demonstrou-se que não existe uma relação simples entre o inverso da corrente e o inverso da raiz quadrada da velocidade de rotação para processos reacionais como o estudado no presente caso. Neste caso uma expressão de Koutecky-Levich modificada foi desenvolvida:

$$\frac{i}{i_{L,2}-i} = \frac{k_2}{k_{-2}} \left(\frac{Z_p}{Z_o} + \frac{2k_4}{Z_o W^{1/2}} \right) \quad \text{Eq. 11}$$

onde,

i = densidade de corrente

k_2 e k_{-2} = constantes de velocidade direta e inversa da RRO formando peróxido

ω = velocidade de rotação do eletrodo

k_4 = constante decomposição heterogênea de peróxido

Z_p (p de peróxido) e Z_o (o de oxigênio) = constantes de convecção-difusão de Levich ($Z_i = 1,55D_i^{2/3}\nu^{-1/6}$)

D_i = coeficiente de difusão da espécie i

ν = viscosidade cinemática

$$i_{L,2} = 2FZ_o c_o^* \omega^{1/2}$$

c_o^* = concentração de oxigênio no seio da solução

A equação 11 acima prediz uma relação linear de $i/(i_{L,2}-i)$ vs. $\omega^{-1/2}$ na ocorrência do processo de desproporcionamento de peróxido de hidrogênio produzido na RRO, catalisada por determinado material. Essa expressão foi aplicada nos dados experimentais das curvas de polarização da RRO para o catalisador CeOMS-2 e o resultado obtido é apresentado na Figura 26.

A Figura 26 apresenta uma série de curvas lineares para a RRO em CeOMS-2 correspondendo aos dados da Figura 25 para potenciais acima de -0,005 V conforme predito pela equação de Koutecky-Levich modificada. A partir da tangente desses gráficos, a constante de desproporcionamento k_4 pode ser obtida. Para o presente caso, o valor obtido foi próximo de $10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$. Os resultados apresentados aqui servem determinar que de fato, utilizando CeOMS-2 e BiOMS-2 como catalisadores para a RRO o mecanismo preferencial seguido é o de formação de peróxido. Uma vez que a superfície dos catalisadores contém sítios ativos para promover a redução eletroquímica de peróxido a hidróxido e o desproporcionamento de peróxido para oxigênio, o número de elétrons transferidos na reação é próximo, mas menor do que quatro o que justifica os resultados apresentados anteriormente nas curvas de polarização e nos gráficos de Levich.

Figura 26 - Curvas de $i/(i_{L,2}-i)$ vs. $\omega^{-1/2}$ para a RRO em CeOMS-2.

Fonte: Autoria própria

5.2.3 Reação de Desprendimento de Oxigênio

Curvas de polarização para a RDO, obtidas para os catalisadores estudados estão apresentadas na Figura 27. Nota-se que ao contrário do que ocorreu com os materiais utilizados na eletrocatalise da RRO, o processo de dopagem promove um acentuado efeito nas curvas de RDO apenas no caso do catalisador BiOMS-2 sobre o qual o desprendimento de oxigênio ocorre em menores sobrepotenciais, apresentando valores de corrente substancialmente superior que os dos demais casos. Este comportamento pode indicar um considerável incremento de atividade, atribuído ao processo de dopagem, ou então, a um incremento de condutividade insuficiente do catalisador resultante da dopagem do MnO_2 com Ce, já que as curvas de polarização de RDO catalisadas por CeOMS-2 e OMS-2 são praticamente idênticas em toda a faixa de potenciais estudada.

De todo modo, considerando os resultados obtidos para a RRO e para a RDO, nota-se claramente que o processo de dopagem de MnO_2 com alguns tipos de cátions metálicos pode ser uma estratégia altamente eficiente para o desenvolvimento de catalisadores catódicos bifuncionais para células à combustível do tipo alcalina e baterias do tipo metal-ar. Considerando as duas reações estudadas, o material que apresentou melhor desempenho global foi o BiOMS-2.

Figura 27 - Curvas de polarização de desprendimento de oxigênio do OMS-2, BiOMS-2 e CeOMS-2, em eletrólito aquoso de $\text{KOH } 1.0 \text{ mol L}^{-1}$ obtidas a 3 mV s^{-1} saturado em N_2 .

Fonte: Autoria própria

Para que se possa entender um pouco melhor os sistemas de catalisadores de MnO_2 estudados até aqui, medidas de impedância foram conduzidas em soluções aquosas contendo o par redox ferro/ferricianeto de potássio. Medidas de impedância eletroquímica são bastante reveladoras quanto à natureza resistiva de materiais e visando estimar este parâmetro para os catalisadores estudados (OMS-2, BiOMS-2, CeOMS-2 e Ag/OMS-2) neste trabalho, alguns experimentos foram realizados e serão apresentados a seguir por intermédio de curvas de Nyquist, mostradas na Figura 28.

As curvas de Nyquist, apresentadas na Figura 28, servem de base para calcular os parâmetros de circuitos equivalentes obtidos pela modelagem dos dados de impedância eletroquímica dos diversos catalisadores estudados. Este procedimento é realizado com o auxílio do software especializado Zview. O circuito equivalente utilizado para modelagem dos dados experimentais está incluso nas figuras correspondentes de cada material estudado. Percebe-se que todos os resultados podem ser perfeitamente ajustados utilizando-se um único circuito equivalente que é um circuito usualmente utilizado para sistemas que apresentam qualitativamente o tipo de impedância observado nas figuras abaixo. Nos circuitos equivalentes utilizados para modelar impedância eletroquímica, cada componente elétrico tem um análogo eletroquímico com o qual se relaciona. O componente R1 é a resistência da solução. Já o componente CPE é o componente de fase constante e está relacionado com a capacitância do material. Elementos de fase constante são utilizados no lugar da capacitância pura para semicírculos não simétricos como nos casos estudados. O surgimento de semicírculos não simétricos está relacionado com a distribuição heterogênea de grãos dos catalisadores na superfície do eletrodo. O componente R2 relaciona-se com a resistência de transferência de carga e particularmente no sistema estudado é uma indicação direta da resistividade relativa de cada superfície estudada. Já o componente W, ou componente de Warburg, relaciona-se com processos difusionais e serve para ajustar a parte linear das curvas de impedância que aparece logo após os semicírculos assimétricos. Os valores obtidos para os componentes de cada catalisador estudado estão apresentados na Tabela 05. Os dados de capacitância foram obtidos a partir dos valores dos componentes de fase constante utilizando-se a seguinte expressão: (57)

$$C = \frac{(CPE - T.R_1)^{\frac{1}{CPE-n}}}{R_1} \quad \text{Eq. 12}$$

Analisando os dados de R₂, podemos observar que ocorre uma grande diminuição da magnitude deste componente para BiOMS-2 comparado com o óxido puro OMS-2. Esse resultado é condizente com os dados eletroquímicos de voltametria cíclica, RRO e RDO que sugerem um aumento de condutividade promovido pela dopagem de MnO₂ por Bi³⁺. A mesma tendência é observada para o catalisador Ag/OMS-2 e o resultado corrobora com a proposta feita anteriormente de que a incorporação de um elemento altamente condutor na superfície do óxido promove uma diminuição da resistividade global do catalisador.

Por outro lado, o resultado de R_2 obtido para o catalisador CeOMS-2 é um tanto surpreendente, pois a resistividade aferida é superior até mesmo que a do óxido puro (OMS-2). Esse resultado é um tanto quanto inesperado, frente aos resultados de voltametria cíclica e curvas de polarização para a RRO, embora seja de certa forma condizente com os resultados de RDO. Esse fato pode estar relacionado com o tipo de eletrodo de trabalho utilizado, conforme já alertado anteriormente.

Figura 28 - Espectros de impedância eletroquímica obtidos para diferentes catalisadores no potencial de circuito aberto: OMS-2, BiOMS-2, CeOMS-2 e Ag/OMS-2 em solução aquosa de KCl 0,1 M contendo 5 mM de $K_3[Fe(CN)_6]$ / $K_4[Fe(CN)_6]$ (1:1).

Fonte: Autoria própria

Tabela 05 - Parâmetros obtidos a partir do ajuste do circuito equivalente usado para modelar os dados de impedância.

Catalisadores	R1 (Ω)	C (F)	R2 (Ω)
OMS-2	49,93	2,269	9,527
BiOMS-2	45,93	1,621	2,865
CeOMS-2	48,68	7,278	11,25
Ag/OMS-2	49,79	2,134	6,769

Fonte: Autoria própria

Uma maneira de validar os resultados obtidos por impedância e confrontar de maneira mais confiável com os dados eletroquímicos apresentados até aqui é pela avaliação dos valores de bandgap dos óxidos sintetizados. A análise conjunta dos dados de impedância eletroquímica com os de bandgap confere muito mais robustez às discussões e pode ajudar a sanar algumas redundâncias observadas. Os valores mais adequados para esse tipo de comparação são os bandgaps eletrônicos que podem ser obtidos por medidas de reflectância difusa dos filmes dos óxidos sintetizados utilizando-se uma esfera de integração. Os resultados obtidos por essa técnica serão apresentados e discutidos a seguir.

As propriedades ópticas das amostras na região UV foram investigadas usando espectroscopia de reflectância difusa e o bandgap foi determinado pela equação de Tauc. Os espectros de reflectância mostrados na Figura 29 foram obtidos utilizando os padrões de reflectância de calibração de 99% e 2%, com step scan de $0,5 \text{ nm min}^{-1}$ e varredura de 800 a 350 nm. As amostras são de coloração escura/preta, o que pressupõe que a reflectância da amostra é muito baixa, já que a absorção de radiação ocorre em todo o espectro analisado. Se o material apresentasse um bandgap de 2,5 eV, observaríamos uma diminuição drástica da reflectância entre 550 a 400 nm, uma vez que 2,5 eV equivale à energia de radiação com comprimento de onda de 495 nm. Ao observar a Figura 30, podemos concluir que este fato está condizente com os resultados obtidos para o OMS-2 e CeOMS-2.

Figura 29 - Espectros de reflectância para as amostras identificadas na Figura. Os padrões de calibração usados foram de 99% (colocada como 100%, padrão branco) e 2% (colocado como 0%, padrão preto) de reflectância.

Fonte: Autoria própria

Figura 30 - Espectros de reflectância para as amostras identificadas na Figura. Os padrões de calibração usados foram de 20% (colocada como 100%, padrão cinza claro) e 2% (colocado como 0%, padrão preto) de reflectância.

Fonte: Autoria própria

Utilizando os espectros com a calibração correta (Figura 29), usando os padrões de 99% e 2% de reflectância, podemos aplicar a função de Kubelka-Munk (58), a partir da qual, assumindo que o material apresenta um espalhamento da radiação perfeitamente difuso, calcula-se o coeficiente de absorção da amostra com a seguinte equação:

$$F(R_d) = \alpha = \frac{(1 - R_d)^2}{2R_d}$$

onde α é o coeficiente de absorção e R_d é a reflectância difusa da amostra. Conhecendo α , utiliza-se a equação de Tauc para relacioná-lo com E_g pela equação:

$$(\alpha h\nu)^\sigma = B(h\nu - E_g) \quad \text{Eq. 12}$$

onde h é a constante de Planck ($4,13 \times 10^{-15}$ eV s), ν é a frequência da radiação incidente (s^{-1}), B é uma constante de proporcionalidade e σ é uma constante dependente do tipo de mecanismo de transição interbanda do material semiconductor, que pode ser $1/2$ para transições indiretas ou 2 para transição diretas (59). Construindo-se curvas de $(\alpha h\nu)^\sigma$ vs $h\nu$ podemos conhecer E_g por extrapolação da região linear, onde se observa a absorção de energia pela amostra, até o eixo de energia, $h\nu$. Os valores de bandgap foram calculados por esse procedimento e podem ser encontrados na Tabela 06.

Podemos observar pelos dados da Tabela 06 que o material que apresentou um menor E_g , no valor de 1,09 eV, foi o BiOMS-2, enquanto que para o catalisador OMS-2, o valor de 1,58 eV foi obtido. O catalisador CeOMS-2 foi o material que apresentou um maior valor de badgap, $E_g = 1,61$ eV. Os resultados apresentados são totalmente compatíveis com os dados de impedância eletroquímica apresentados anteriormente e mostram que a dopagem do dióxido de manganês com diferentes cátions resulta em efeitos totalmente distintos. Uma diminuição no valor de bandgap indica entre outros fatores, um aumento de condutividade e esse fato é totalmente concordante com o caso do catalisador BiOMS-2. Por outro lado, um aumento do valor de bandgap indica um aumento de resistividade do material e isso é também totalmente concordante com o valor encontrado para o catalisador CeOMS-2.

A explicação para o incremento de condutividade do óxido de manganês dopado com bismuto pode estar relacionada com a existência de alinhamento de bandas

eletrônicas existente entre o MnO_2 e o Bi^{+3} . Esse fato pode ser confirmado mediante cálculos teóricos *ab initio* que estão no escopo de trabalhos futuros a serem realizados.

De qualquer modo, há uma grande possibilidade de que essa seja a explicação para o fato observado no presente trabalho. A ocorrência de dopagem substitucional pode levar à formação de níveis de energia adicionais entre as bandas de valência e de condução, resultando num incremento de condutividade (60). A ocorrência desse fenômeno pode ser verificada para esse catalisador comparando-se os parâmetros da célula unitária deste material com os do óxido puro, OMS-2, apresentados anteriormente na seção de caracterização estrutural.

Figura 31 - Gráficos de Tauc para OMS-2, BiOMS-2 e CeOMS-2.

Fonte: Autoria própria

Tabela 06 - E_g calculado para as amostras considerando o intercepto do eixo $h\nu$:

Amostra	E_g (eV)	λ equivalente (nm)
OMS-2	1,58	785
CeOMS-2	1,61	770
BiOMS-2	1,09	1138

Fonte: Autoria própria

Conforme discutido anteriormente, os catalisadores preparados experimentalmente são compostos por misturas de estruturas que possuem formatos muito semelhantes, mas podem ser separadas em duas composições distintas. Uma estrutura rica em potássio, designada como criptomelano e outra sem potássio, designada como α -MnO₂ em cujo caso a estrutura é estabilizada pela presença de água no centro do túnel. Tanto a estrutura α -MnO₂, como a estrutura criptomelano apresentam expansão de volume de célula unitária para o catalisador BiOMS-2 comparado com o óxido puro OMS-2, indicando uma dopagem substitucional de Mn⁴⁺ por Bi³⁺, conforme já discutido anteriormente. Esse fenômeno leva à formação de defeitos estruturais que podem levar a um incremento de condutividade conforme observado nesse caso.

Já no caso do catalisador CeOMS-2 essa tendência não é observada. Apenas uma leve expansão do volume de célula é observada para a estrutura criptomelano e já no caso da estrutura α -MnO₂, uma contração do volume da célula unitária é observada. Mais importante do que isso é observarmos a quantidade relativa de fases presentes em cada caso. O catalisador CeOMS-2 é o que apresenta um maior teor de estrutura α -MnO₂ que é aquela que não possui potássio no interior do túnel. Esse fato é muito importante, pois o teor de potássio é muito determinante para definição da condutividade de materiais desse tipo. Dióxido de manganês pobre em potássio possui menor condutividade eletrônica do que aquele que possui maior teor de potássio (60). O que notamos aqui é que existe uma maior proporção de estruturas pobres em potássio no caso do catalisador CeOMS-2 do que nos demais catalisadores, BiOMS-2 e OMS-2. Além disso, outro fator que pode contribuir para essa baixa condutividade é a falta de alinhamento de banda eletrônica entre os cátions Ce⁴⁺ e o MnO₂ e esse fato deverá ser verificado em trabalhos futuros. De qualquer maneira, a distribuição de fases obtidas por refinamento de estruturas pelo método de Rietveld justifica de maneira satisfatória o incremento de resistividade indicado pelo aumento de energia de bandgap observado para o catalisador CeOMS-2.

5.3 Bateria Zinco-ar

Com base nos dados promissores de atividade catalítica obtidos por alguns dos materiais preparados nos testes em meia-célula, tornou-se interessante explorar a sua aplicação em baterias Zn-Ar. As curvas de polarização e de densidade de potência em relação à densidade de corrente de descarga para a bateria Zn-Ar e os gráficos de impedância, foram realizadas em eletrólito de KOH 6,0 mol L⁻¹, utilizando-se os catalisadores preparados que apresentaram melhores resultados. Na Figura 32 são apresentados os resultados para os catalisadores BiOMS-2 e Ag/OMS-2. O catalisador BiOMS-2 foi avaliado utilizando-se duas cargas, 2 e 4 mg cm⁻², enquanto que os demais catalisadores foram estudados utilizando-se apenas 2 mg cm⁻². Esse procedimento foi realizado afim de visualizar possíveis efeitos de resistividade nas curvas de polarização. Estudos utilizando OMS-2 e CeOMS-2 também foram realizados para fins comparativos, uma vez que esses materiais apresentaram comportamentos ôhmicos similares (Figura 34).

Os valores de potencial de circuito aberto observados na Figura 32 foram semelhantes, sendo de aproximadamente 1,5 V para Ag/OMS-2 e para o BiOMS-2 (2 mg cm⁻²) enquanto que para o BiOMS-2 (4 mg cm⁻²) o valor de potencial de circuito aberto foi ainda maior, de aproximadamente 1,6 V. Esses resultados indicam que a carga de catalisador não afeta significativamente esse parâmetro. Por outro lado, os valores de potencial de circuito aberto são maiores que os reportados normalmente na literatura, como por exemplo no trabalho realizado por Li *et al.* (61) que obteve 1,45 V para diferentes materiais utilizando α -MnO₂ como base.

Valores referentes a densidade de corrente no potencial de 0,2 V foram de aproximadamente 80 mA cm⁻² para Ag/OMS-2 e 90 mA cm⁻² para o BiOMS-2 (2 mg cm⁻²) e o valor mais surpreendente é que ao dobrar-se a carga de catalisador de BiOMS-2 o valor de densidade de corrente é ainda maior, próximo de 120 mA cm⁻² para BiOMS-2. A densidade de potência de aproximadamente 50 mW/cm² para o catalisador BiOMS-2 (4 mg cm⁻²) foi também maior que o obtido para o catalisador BiOMS-2 (2 mg cm⁻²) e para Ag/OMS-2 que foi de aproximadamente 30 mW/cm². Esses resultados indicam que para o catalisador BiOMS-2, dobrando-se a carga de material não resulta em efeitos ôhmicos adicionais. O aspecto geral da curva de polarização corrobora ainda mais com esse fato.

O fato mais marcante do resultado apresentado na Figura 32 é que é possível utilizar o óxido de manganês puro, sem que haja necessidade de misturá-lo com carbono como é a metodologia usual de empregar esse material no cátodo da bateria Zn-ar. Mesmo utilizando-se uma carga relativamente alta de catalisador, ainda assim não se observam efeitos ôhmicos significativos nas curvas de polarização. Melhor ainda, o desempenho é ainda melhor nesse caso. Esse é um resultado altamente promissor, pois é o cumprimento do objetivo principal do trabalho que é o desenvolvimento de um catalisador bifuncional para baterias alcalinas de Zn-ar. Na Figura 32 a queda de potencial nas curvas de descarga em densidades de corrente inferiores a 8 mA cm^{-2} são um indicativo da cinética definida pela ativação por polarização para todos os materiais, contribuída principalmente pelo cátodo de ar (62).

Figura 32 - Curvas de polarização e de densidade de potência para uma mini bateria Zn-Ar. Camada catalítica composta por BiOMS-2 (2 mg cm^{-2}), BiOMS-2 (4 mg cm^{-2}) e Ag/MnO₂. Eletrólito: KOH 6 mol L^{-1} . Velocidade de varredura de 1 mVs^{-1} , sob atmosfera ambiente.

Fonte: Autoria própria

Uma comparação de custo mais prática pode ser visualizada na Figura 33, onde o desempenho de BiOMS-2 é comparado ao de um catalisador OMS-2/C 50% que é o catalisador usualmente utilizado em baterias Zn-ar.

Nota-se pelo resultado apresentado que o desempenho do catalisador BiOMS-2 com carga 4 mg cm^{-2} supera em todos os aspectos o catalisador utilizado usualmente nesses tipos de dispositivos. A densidade corrente de descarga no potencial máximo de descarga, bem como a densidade de potência são consideravelmente superiores para o catalisador BiOMS-2.

Figura 33 - Curvas de polarização e de densidade de potência para uma mini bateria Zn-Ar. Camada catalítica composta por BiOMS-2 (2 mg cm^{-2}), BiOMS-2 (4 mg cm^{-2}) e OMS-2/C 50%. Eletrólito: KOH 6 mol L^{-1} . Velocidade de varredura de 1 mVs^{-1} , sob atmosfera ambiente.

Fonte: Autoria própria

Na Figura 34 são apresentadas as curvas de polarização para as baterias equipadas com OMS-2 e CeOMS-2 como catalisadores do cátodo de ar. Podemos observar uma diminuição quase que linear, ou seja, apresentam uma região de perda de ativação seguida de uma região de perda ôhmica pseudo-linear, em densidades de corrente maiores que 1.1 mA cm^{-2} . Os potenciais de circuito aberto foram muito semelhantes para os dois materiais, valores próximos de 1.5 V e os valores de potência foram de aproximadamente $110 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$ para o OMS-2 e CeOMS-2. Os valores referentes a densidade de corrente em $0,2 \text{ V}$ foram de aproximadamente $110 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$ para os dois materiais, valores muito inferiores quando comparados com os materiais apresentados na Figura 32. O desempenho consideravelmente inferior das baterias Zn-ar operando com OMS-2 e CeOMS-2,

apresentados na Figura 34, são justificados pela alta resistividade dos materiais correspondentes, conforme indicado anteriormente nos resultados de impedância eletroquímica e de bandgap eletrônico. Ao contrário do observado com os dados de meia célula, os dados da bateria corroboram inteiramente com os dados de resistividade, confirmando o fato de que eletrodos de camada ultrafina porosa podem muitas vezes mascarar problemas de resistividade.

Figura 34 - Curvas de polarização e de densidade de potência da bateria Zn-Ar. Camada catalítica composta por OMS-2 e CeOMS-2. Eletrólito: KOH 6,0 mol L⁻¹. Velocidade de varredura de 1mVs⁻¹, sob atmosfera ambiente.

Fonte: Autoria própria

Medidas de impedância eletroquímica foram realizadas para avaliar o comportamento ôhmico dos materiais aqui estudados. As informações críticas, como o processo de transferência de carga da reação eletroquímica, condutividade dos catalisadores e a estrutura dos eletrodos podem ser determinadas pela impedância eletroquímica.

Conforme ilustrado nas Figuras 35, as curvas de Nyquist para os catalisadores estudados com carga de 2 mg cm⁻² resultam em dois semicírculos, um em regiões de alta frequência e outro em região de baixa frequência, consistente com os resultados observados para impedância de dispositivos semelhantes ao estudado no presente trabalho

(63). Os circuitos equivalentes utilizados para obtenção dos parâmetros de impedância estão apresentados nas figuras correspondentes. Esse tipo de circuito é utilizado usualmente nesses tipos de dispositivos. Os resultados obtidos foram simulados usando o software Zview, v3.1c. Nos circuitos equivalentes, cinco elementos, R1, R2, R3, QPE1 e QPE2 foram utilizados para modelar os dados de impedância. Várias resistências associadas com os componentes da bateria, tais como eletrólito e resistência de contato são representadas por R1. A resistência resultante da interface do eletrólito com os eletrodos sólidos é representada por R2. A resistência de transferência de carga encontrada durante as reações eletroquímicas que ocorrem dos eletrodos da bateria é representada por R3. Os elementos de fase constante, QPE1 e QPE2, são incorporados no circuito equivalente para representar as capacitâncias que resultam das interfaces dos eletrodos com o eletrólito. As resistências calculadas a partir dos circuitos equivalentes estão apresentadas na Tabela 07. As resistências de transferência de carga para BiOMS-2 e OMS-2/C são muito parecidas como podemos observar na Tabela 06, apresentando valores de $2,778 \, \Omega$ para o BiOMS-2 e $3,198 \, \Omega$ para o OMS-2/C. Porém, como podemos observar no semicírculo do obtido no diagrama de impedância para o catalisador Ag/OMS-2, a resistência de carga é consideravelmente maior, com valor de $14,970 \, \Omega$.

Os resultados de impedância obtidos e apresentados na Tabela 07 são compatíveis com os dados obtidos em meia célula. Claramente, a diminuição da resistividade apresentada pelo catalisador de MnO_2 com prata dispersa não é tão grande quanto a apresentada pelo catalisador BiOMS-2. Talvez uma melhor dispersão das partículas de prata na superfície do óxido possibilitada pelo aperfeiçoamento da metodologia de síntese pudesse diminuir essa diferença. Porém, cabe ressaltar aqui que mesmo que isso fosse possível, a utilização de um catalisador do Ag/MnO_2 não seria viável para aplicação como cátodo bifuncional. Nas condições de recarga, os potenciais das baterias podem chegar até 3,0 V e nessas condições, toda a prata da superfície seria oxidada e deixaria de funcionar como suporte condutor.

Figura 35 - Os espectros de impedância eletroquímica da bateria Zn-ar obtidas a 0,5 V. Camada catalisadora composta por BiOMS-2, OMS-2/C e Ag/OMS-2. Eletrólito: KOH 6 mol L⁻¹.

Fonte: Autoria própria

Tabela 07 - Parâmetros avaliados a partir do ajuste do circuito equivalente usado para modelar os dados de impedância, para a mini bateria Zn-ar.

Catalisadores	R1 (Ω)	R2 (Ω)	R3 (Ω)
BiOMS-2	1,483	0,174	2,778
OMS-2/C	1,561	0,041	3,198
Ag/OMS-2	2,265	1,044	14,970

Fonte: Autoria própria

O ponto positivo dos resultados apresentados acima é que comprovadamente o catalisador BiOMS-2 funciona de modo satisfatório como catalisador do cátodo de ar de baterias alcalinas do tipo Zn-ar. O valor de resistência de carga apresentado é muito baixo, até menor que o apresentado por um catalisador MnO_2/C com 50% de carbono, indicando que a resistência observada é quase totalmente devida à cinética de transferência eletrônica e não um componente ôhmico resistivo resultante de baixa condutividade eletrônica. Ainda mais significativo é observar que apenas 3 mg de catalisador são necessários para gerar energia suficiente para operar pequenos dispositivos de baixa potência como dissipadores de ar ou aparelhos similares como observado em testes de bancada.

Na Figura 36 estão apresentadas as curvas de Nyquist para as baterias operando com OMS-2 e CeOMS-2 como catalisadores catódicos, onde podemos observar pelos semicírculos que ambos os catalisadores possuem uma alta resistência ôhmica, que é caracterizada pela alta resistência de transferência de carga. Essa alta resistência corrobora com os valores obtidos para os bandgaps eletrônicos apresentados nas seções anteriores. (Figura 31). Os resultados obtidos com esses materiais indicam que a resistência R3 obtida para os catalisadores OMS-2 e CeOMS-2 está associada principalmente com componentes ôhmicos de resistividade da superfície dos catalisadores e menos com a resistência de transferência eletrônica da RRO. Os elevados valores de resistência ôhmica, na faixa de 1500 a 2000 ohm, obtidos para os catalisadores OMS-2 e CeOMS-2, justificam claramente o baixíssimo desempenho da bateria empregando esses materiais como catalisadores no eletrodo de ar, ou seja, esses materiais não possuem condutividade eletrônica elevada o suficiente para operarem sem o auxílio de um suporte condutor, fato esse já conhecido para o catalisador OMS-2.

Figura 36 - Espectros de impedância eletroquímica da bateria Zn-ar. Camada catalítica composta por CeOMS-2 e OMS-2/C. Eletrólito: KOH 6 mol L⁻¹.

Fonte: Autoria própria

6 CONCLUSÕES

Óxidos de manganês com estrutura α - MnO_2 foram preparados na forma pura e dopados pela adição de alguns cátions metálicos, todos os quais foram usados como catalisadores nas reações de redução e desprendimento de oxigênio em meio alcalino.

As caracterizações morfológicas realizadas por MEV e MET dos materiais em estudo, demonstraram que todos apresentam a mesma morfologia, ou seja, partículas no formato de bastões nanométricos, típico do óxido de manganês com estrutura alfa. É possível concluir por esses dados, que a modificação do α - MnO_2 com os metais não afetou as características morfológicas desses óxidos.

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 - MnO_2 . A ausência de picos de difração referentes aos óxidos de cátions metálicos, no caso dos óxidos modificados com esses cátions, indica o sucesso da dopagem em concordância com os resultados apresentados por DeGuzman *et. al.* (38). O aumento do volume das células unitárias e alteração dos parâmetros de rede confirmam a presença dos cátions metálicos nas estruturas dos óxidos dopados.

Os resultados eletroquímicos indicam que o processo de dopagem resulta em incremento de condutividade dos materiais quando dopados com Bi^{3+} , possibilitando o uso dos mesmos sem combinação com carbono. O óxido dopado BiOMS-2 apresentou elevada atividade eletrocatalítica para a RRO, com potencial de meia onda superior ao obtido para Pt/C, Ag/C e carbono. Variações no potencial de meia onda para os catalisadores dopados com diferentes cátions indica possível efeito catalítico acoplado ao aumento de condutividade, fato que será estudado com mais ênfase em etapas posteriores deste trabalho. Pode-se observar que a RRO é catalisada pelo mecanismo direto via $4e^-$ nestes materiais com participação de peróxido como intermediário. O catalisador BiOMS-2 apresentou boa atividade para a RDO quando comparado com o material puro, sendo o mais ativo de todos os estudados para essa reação.

Adicionalmente, os catalisadores dopados foram testados em uma mini bateria Zn-ar. A bateria equipada com BiOMS-2 como catalisador do cátodo de ar apresentou um excelente resultado demonstrando a total capacidade deste material de funcionar como catalisador não suportado, possibilitando seu uso como cátodo bifuncional. Por outro

lado, o catalisador CeOMS-2 não apresentou desempenho satisfatório como catalisador na bateria, ao contrário do resultado obtido em meia célula, onde aparentava apresentar excelentes propriedades eletrocatalíticas para a RRO, sendo ainda mais ativo que o catalisador BiOMS-2. Os estudos realizados demonstraram que uma elevada resistência ôhmica associada a uma baixa condutividade eletrônica caracterizada pelo baixo valor de bandgap é o motivo do baixo desempenho obtido. Em uma célula utilizando uma camada extremamente delgada de catalisador esses efeitos foram inicialmente mascarados. A causa da baixa condutividade pode ser apontada como a diminuição do teor de potássio nas estruturas de MnO_2 e um possível desalinhamento de energias bandas de eletrônicas apresentadas pelo substrato e pelo dopante.

Os resultados globais obtidos demonstraram que é a estratégia de dopagem de óxidos de manganês com alguns tipos de cátions metálicos é válida para promover um incremento de condutividade do semicondutor MnO_2 , resultando num material com propriedades satisfatórias para funcionar como catalisador bifuncional de baterias alcalinas do tipo metal-ar. Assim, o objetivo principal desse projeto foi cumprido de maneira altamente satisfatória, abrindo um leque de possibilidades para estudos futuros e aplicações dos materiais a base de MnO_2 com maior condutividade também em outros dispositivos de armazenamento de energia, como supercapacitores.

7 REFERÊNCIAS

- 01 - PASSOS, R. R. **Pesquisa de desenvolvimento de cátodos de células a combustível de eletrólito polimérico**. 2005. 110 f. Tese (Doutorado em Físico-química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- 02 - XU, M.; IVEY, D. G.; XIE, Z.; QU, W. Rechargeable Zn-air batteries: progress in electrolyte development and cell configuration advancement. **Journal of Power Sources**, v. 283, p. 358-371, 2015.
- 03 - LI, P.; CHIEN, Y.; HU, C. Novel configuration of bifunctional air electrodes for rechargeable zinc-air batteries. **Journal of Power Sources**, v. 313, p. 37-45, 2016.
- 04 - WANG, Y.; CHEN, K.; MISHLER, J.; CHO, S.C.; ADROHER, X.C. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: technology, applications, and needs on fundamental research. **Applied Energy**, v. 88, p. 981-1007, 2011.
- 05 - FABRI, E.; PERGOLES, D.; TRAVERSA, E. Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells: a critical review. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 4355-4369, 2010.
- 06 - LINDEN, D.; REDDY, T. B. **Handbook of batteries**. New York: McGraw-Hill, 2001. 1200 p.
- 07 - LI, Q.; BJERRUM, N. J. Aluminum as anode for energy storage and conversion: are view. **Journal of Power Sources**, v. 110, p. 1-10, 2002.
- 08 - PELED, E.; GOLODNITSKY, D.; MAZOR, H.; GOOR, M.; AVSHALOMOV, S. Parameter analysis of a practical lithium and sodium-air electric vehicle battery. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 6835-6840, 2011.
- 09 - NEBURCHILOV, V.; HAIJIANG, W.; MARTIN, J. J.; QU, W. A review on air cathodes for zinc-air fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 1271-1291, 2010.
- 10 - LEE, J.; KIM, S.T.; CAO, R.; CHOI, N.; LIU, M.; LEE, K.T.; CHO, J. Metal–air batteries with high energy density: Li–Air versus Zn–Air. **Advanced Energy Materials**, v. 1, p. 34-50, 2011.
- 11 - LI, Y.; DAI, H. Recent advances in zinc-air batteries. **Royal Society of Chemistry**, v. 43, p. 5257-5275, 2014.
- 12 - PEI, P.; WANG, K.; MA, Z. Technologies for extending zinc–air battery’s cyclife: a review. **Applied Energy**, v. 128, p. 315-324, 2014.
- 13 - MAO, L.; ZHANG, D.; SOTOMURA, T.; NAKATSU, K.; KOSHIBA, N.; OHSAKA, T. Mechanistic study of the reduction of oxygen in air electrode with manganese oxides as electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 1015-1021, 2003.

14 - CHENG, F.; CHEN, J. Metal–air batteries: from oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts. **The Royal Society of Chemistry**, v. 41, p. 2172-2192, 2012.

15 - APPLEBY, A. J.; FOULKES, F. R. **Fuel cell handbook**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989. 762 p.

16 - BOCKRIS, J. O.; OTAGAWA, T. Mechanism of oxygen evolution on perovskites. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 5, p. 369, 1983.

17 - DAMJANOVIC, A. Mechanistic analysis of oxygen electrode reactions. **Modern Aspects of Electrochemistry**, v. 5, p. 369-483, 1969.

18 - YEAGER, E. Electrocatalysts for O₂ reduction. **Electrochimica Acta**, v. 29, p. 1527-1537, 1984.

19 - WILLIAMS, M. C. Solid oxide fuel cells: fundamentals to systems. **Fuel cell**. v. 11, p. 3, 2007.

20 - WROBLOWA, H. S.; PAN, Y.-C.; RAZUMNEY, G. Electroreduction of oxygen: a new mechanistic criterion. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 69, p. 195-201, 1976.

21 - TARASEVICH, R.; SADKOWSKI, A.; YEAGER, E.; CONWAY, B. E.; BOCKRIS, J. O'M.; YEAGER, E.; KHAN, S. U. M.; WHITE, R. E. **Comprehensive treatise of electrochemistry**. New York: Plenum, 1981. v. 7.

22 - MARIC, R.; ROLLER, J. M.; NEAGU, R.; FATIH, K.; TUCK, A. Flame-based technologies and reactive spray deposition technology for low-temperature solid oxide fuel cells: technical and economic aspects. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 20, p. 696-718, 2011.

23 - MARTIN, Y. S.; P. L. G.; CASTILLO, J. L. Electrospray deposition of catalyst layers with ultra-low Pt loadings for PEM fuel cells cathodes. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 2443-2449, 2010.

24 - FANG, Y.-H.; LIU, Z.-P. Mechanism of oxygen electro-reduction on Au-modified Pt: minimizing O coverage and Pt site exposure toward highly stable and active cathode. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 17508-17515, 2011.

25 - GUPTA, G.; SLANAC, D. A.; KUMAR, P.; WIGGINS-CAMACHO, J. D.; WANG, X.; SWINNEA, S.; MORE, K. L.; DAI, S.; STEVENSON, K. J.; JOHNSTON, K.P. Highly stable and active Pt-Cu oxygen reduction electrocatalysts based on mesoporous graphitic carbon supports. **Chemistry of Materials**, v. 21, p. 4515-4526, 2009.

26 - XING, Y. C.; DAI, Y.; VUKMIROVIC, M. B. ZHOU, W. P.; KARAN, H.; WANG, J. X.; ADZIC, R.R. Enhancing oxygen reduction reaction activity via Pd– Au alloy sublayer mediation of Pt monolayer electrocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, p. 3238-3242, 2010.

- 27 - ABRUNA, H. D.; WANG, D. L.; XING, H. L.; YU, Y. C.; WANG, H. S.; RUS, M. E. Highly stable and CO-tolerant Pt/Ti (0.7) w (0.3) O (2) electrocatalyst for proton-exchange membrane fuel cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, p. 17664-17666, 2010.
- 28 - MANI, P.; SRIVASTAVA, R.; STRASSER, P. Dealloyed Pt-Cu core-shell nanoparticle electrocatalysts for use in PEM fuel cell cathodes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 2770-2778, 2008.
- 24 - LU, M.; KHARKWAL, S.; NG, H. Y.; LI, S. F. Y. Carbon nanotube supported MnO₂ catalysts for oxygen reduction reaction and their applications in microbial fuel cells. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 26, p. 4728, 2011.
- 25 - MEND, Y.; SONG, W.; HUANG, H.; REN, Z.; CHEN, S-Y.; SUIB, S. L. A structure-property relationship of bifunctional MnO₂ nanostructures: highly efficient, ultra-stable electrochemical water oxidation and oxygen reduction reaction catalysts identified in alkaline media. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, p. 11452-11464, 2014.
- 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. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 557, p. 127-134, 2003.
- 27 - MENG, Y.; SONG, W.; HUANG, H.; REN, Z.; CHEN, S-Y.; SUIB, S. L. Structure-property relationship of bifunctional MnO₂ nanostructures: highly efficient, ultra-stable electrochemical water oxidation and oxygen reduction reaction catalysts identified in alkaline media. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, p. 11452-11464, 2014.
- 28 - 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. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 11, p. 1434-1443, 2007.
- 29 - DEVARAJ, S.; MUNICHANDRAIAH, N. Effect of crystallographic structure of MnO₂ on its electrochemical capacitance properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 4406-4417, 2008.
- 30 - LIMA, F. H. B.; CALEGARO, M. L.; TICIANELLI, E. A. Electrocatalytic activity of dispersed platinum and silver alloys and manganese oxides for the oxygen reduction in alkaline electrolyte. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 42, n. 12. P. 1283-1290, 2006.
- 31 - VALIM, R. B.; SANTOS, M. C.; LANZA, M. R. V.; MACHADO, S. A. S.; LIMA, F. H. B.; CALEGARO, M. L. Oxygen reduction reaction catalyzed by ϵ -MnO₂: influence of the crystalline structure on the reaction mechanism. **Electrochimica Acta**, v. 85, p. 423-431, 2012.

- 32 - 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, p. 3732-3738, 2007.
- 33 - BENHANGI, P.H.; ALFANTAZI, A.; GYENGE, E. Manganese dioxide-based bifunctional oxygen reduction/evolution electrocatalysts: effect of perovskite doping and potassium ion insertion. **Electrochimica Acta**, v. 123, p. 42-50, 2014.
- 34 - CALEGARO, M. L.; LIMA, F. H. B.; TICIANELLI, E. A. Oxygen reduction reaction on nanosized manganese oxide particles dispersed on carbon in alkaline solutions. **Journal of Power Sources**, v. 158, p. 735-739, 2006.
- 35 - GARCIA, A. G.; LIMA, F. H. B.; TICIANELLI, CHATENET, M. Carbon-supported nickel-doped manganese oxides as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in the presence of sodium borohydride. **Journal of Power Sources**, v. 222, p. 305-312, 2013.
- 36 - MAINAR, A. R.; COLMENARES, L.C.; LEONET, O.; ALCAIDE, F.; IRUIN, J. J.; WEINBERGER, S.; HACKER, V.; IRUIN, E.; URDANPILLETA, I.; BLAZQUEZ, A. Manganese oxide catalysts for secondary zinc air batteries: from electrocatalytic activity to bifunctional air electrode performance. **Electrochimica Acta**, v. 217, p. 80-91, 2016.
- 37 - LIU, X.; PARK, M.; KIM, M. G.; GUPTA, S.; WANG, X.; WU, G.; CHO, J. High-performance non-spinel cobalt–manganese mixed oxide-based bifunctional electrocatalysts for rechargeable zinc–air batteries. **Nano Energy**, v. 20, p. 315-325, 2016.
- 38 - DEGUZMAN, R. N.; SHEN, Y. F.; NETH, E. J.; SUIB, S. L.; O'YOUNG, C. L.; LEVINE, S.; NEWSAM, J. M. Synthesis and characterization of octahedral molecular sieves (OMS-2) having the hollandite structure. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, p. 815-821, 1994.
- 39 - SKRABALAK, S. E.; WILEY, B. J.; KIM, M.; FORMO, E. V.; XIA, Y. On the polyol synthesis of silver nanostructures: **Glycolaldehyde as a Reducing Agent**, v. 8, p. 2077-2081, 2008.
- 40 - ABRAMOFF, M.D., MAGALHAES, P.J., RAM, S.J. Image Processing with ImageJ. **Biophotonics International**, v. 11, n. 7, p. 36-42, 2004.
- 41 - GONZÁLEZ, Z.; SÁNCHEZ, A.; BLANCO, C.; GRANDA, M.; MENÉNDEZ, R., SANTAMARÍA, R. Enhanced performance of a Bi-modified graphite felt as the positive electrode of a vanadium redox flow battery. **Electrochemistry Communications**, v. 13, p. 1379-1382, 2011.
- 42 - PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for Polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 26, p. 297-304, 1996.

- 43 - KING'ONDU, C. K.; OPEMBE, N.; CHEN, C-H; NGALA, K.; HUANG, IYER, H.; A., GARCÉS, H. F.; SUIB, S. L. Manganese oxide octahedral molecular sieves (OMS-2) multiple framework substitutions: a new route to OMS-2 particle size and morphology control. **Advanced Functional Materials**, v. 21, p. 312-323, 2011.
- 44 - BREEN, J. M. C. The electrochemistry of β -MnO₂ and γ -MnO₂ in alkaline Electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 20, p. 221-225, 1975.
- 45 - LI, P-C.; HU, C-C.; LEE, T-C.; CHANG, W-S.; WANG, T. H. Synthesis and characterization of carbon black/manganese oxide air cathodes for zinc-air batteries. **Journal of Power Sources**, v. 10, p. 88-97, 2014.
- 46 - GASTEIGER, H. A.; KOCHA, S. S.; SOMPALLI, B.; WAGNER, F. T. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 56, p. 9-35, 2005.
- 47 - LEE, C-L.; TSAI, Y-L.; HUANG, C-H.; HUANG, K-L. Performance of silver nanocubes based on electrochemical surface area for catalyzing oxygen reduction reaction. **Electrochemistry Communications**, v. 29, p. 37-40, 2013.
- 48 - ADZIC, R. R.; STRBAC, S.; ANASTASIJEVIC, N. Electrocatalysis of oxygen on single crystal gold electrodes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 22, p. 349-375, 1989.
- 49 - GILEADI, E. **Electrode kinetics for chemists, chemical engineers, and materials scientists**. Weinheim: VCH, 1993. 616 p .
- 50 - MARTINS, P. F. B. D. **Atividade eletrocatalítica e estabilidade de nanopartículas de platina suportadas em óxidos de molibdênio e carbono frente à reação de redução de oxigênio**. 2014. 98 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
- 51 - SANTOS, L. G. R. A. **Eletrocatalise da reação de redução de oxigênio em meio ácido em ligar de platina dispersa em carbono**. 2008. 103 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- 52 - DURÓN, S.; RIVERA-NORIEGA, R.; NKENG, P.; POILLERAT, G.; SOLORZA-FERIA, O. Kinetic study of oxygen reduction on nanoparticles of ruthenium synthesized by pyrolysis of Ru₃(CO)₁₂. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 566, p. 281-289, 2004.
- 53 - BARD, A.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**. New York: John Wiley, 2001. p. 100-105.
- 53 - VAGO, E. R.; CALVO; E.J. Oxygen electra-reduction on iron oxide electrodes: III. Heterogeneous catalytic H₂O₂ decomposition. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 388, p. 161-165, 1995.

- 54 - HUGHES, T. R.; WHITE, H. M. A study of the surface structure of decationized Y zeolite by quantitative infrared spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 71, p. 2192-2201, 1967.
- 55 - MESSMER, R. P.; BIRSS, F. W. Analysis of the origin of a misconception regarding the triplet state. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 73, p. 2085-2086, 1969.
- 56 - BARSOUKOV, E.; MACDONALD, R. **Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications**. New York: John Wiley, 2005. 616 p.
- 57 - BELEANU, A.; MONDESHKI, M.; JUAN, Q.; CASPER, F.; FELSER, C.; PORCHER, F. Systematical, experimental investigations on LiMgZ (Z= P, As, Sb) wide band gap semiconductors. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, p. 475-302, 2011.
- 58 - NOWAK, M.; KAUCH, B.; SZPERLICH, P. Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSi using diffuse reflectance spectroscopy. **Review of Scientific Instruments**, v. 80, p. 046-107, 2009.
- 59 - JOHN, R. E.; CHANDRAN, A.; THOMAS, M.; JOSEA, J.; GEORGE, K. C. Surface-defect induced modifications in the optical properties of α -MnO₂ nanorods. **Applied Surface Science**, v. 367, p. 43-51, 2016.
- 60 - LI, P.; CHIEN, Y.; HU, C. Novel configuration of bifunctional air electrodes for rechargeable zinc-air batteries. **Journal of Power Sources**, v. 313, p. 37-45, 2016.
- 61 - LI, P.; HU, C.; LEE, T.; CHANG, W.; WANG, T.H. Synthesis and characterization of carbon black/manganese oxide air cathodes for zinc-air batteries. **Journal of Power Sources**, v. 269, p. 88-97, 2014.
- 62 - PAGANIN, V. A.; OLIVEIRA, C. L. F.; SPRINGER, T. E.; GONZALEZ, E. R. Modelistic interpretation of the impedance response of a polymer electrolyte fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 43, p. 3761-3766, 1998.