

Cinética da redução de oxigênio em Ni-MnOx dispersos em diferentes substratos de carbono

Amanda C. Garcia (PG)^{1,*}, Edson. A. Ticianelli (PQ)¹, Marian Chatenet (PQ)²

¹ Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Avenida Trabalhador Sancarlense, 400 Parque Arnold Schmidt, CP 780 13560-970 São Carlos, SP, Brasil

² Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces LEPMI, UMR 5631 CNRS/Grenoble-INP/UJF BP 75, 38402 Saint Martin d'Hères Cedex, France

Endereço de e-mail: amandagarcia@igsc.usp.br

Palavras Chave: reação de redução de oxigênio, eletrocatalisadores de MnOx dopados com níquel, efeito do substrato de carbono

Introdução

Platina é conhecida por ser o melhor eletrocatalisador para a Reação de Redução de Oxigênio (RRO) em meio alcalino para o cátodo de célula a combustível. Entretanto, por ser um metal de alto custo, catalisadores não platinizados tem recebido a atenção de vários pesquisadores. Os principais estudos buscam o desenvolvimento de catalisadores com alta atividade para a RRO, capazes de realizar a redução completa, onde a transferência de 4-elétrons por O₂ é envolvida. Entretanto, alguns catalisadores citados na literatura, como por exemplo óxidos de manganês, aceleram a redução por 2-elétrons para produzir H₂O₂, seguindo pela decomposição catalítica do H₂O₂. Roche et alⁱ investigaram a atividade de nanocristais à base de MnOx/Chezacarb dopado e não dopado com níquel. Os resultados mostraram que NiMnOx/Chezacarb exibem melhor atividade para a RRO do que MnOx/Chezacarb, sendo esta atividade próxima da Pt/Vulcan XC72 10 wt% (E-Tek). Neste trabalho a atividade catalítica de Ni-MnOx dispersos em diferentes tipos de carbono foi investigado. Os catalisadores de NiMnOx/C foram preparados de acordo com a técnica descrita na literaturaⁱⁱ, o procedimento consiste em suspensão de carbono (Monarch 1000, MM225 ou E350G) em solução aquosa de Ni(NO₃)₂·6H₂O, seguido pela adição de KMnO₄ e MnSO₄ a 80 °C durante 15 min. O material resultante, NiMnOx/C foi filtrado e seco a 110 °C, como descrito por Bezdicka et alⁱⁱ. Um disco de carbono vítreo (ϕ = 5 mm) foi usado como substrato para caracterizar os catalisadores.

Resultados e Discussão

A distribuição das partículas foi investigada por microscopia eletrônica de alta resolução (HR-TEM). Notou-se que a estrutura dos materiais é em forma de agulhas e as partículas estão distribuídas de forma não homogênea. Os espectros de DRX mostraram que os materiais à base de NiMnOx consistem de estruturas nanocristalinas, porém, seus picos não são bem definidos. Várias estruturas cristalográficas foram observadas em função do aumento da quantidade de Ni, sendo a manganita (MnOOH) a fase preponderante no caso de

catalisadores dispersos sobre carbono Monarch 1000 enquanto que materiais dispersos sobre carbono E350G e MM225 apresentam diferentes fases de Mn_vO_x (Figura 1). Medidas de eletrodo anel disco rotatório (RRDE) foram realizadas na presença de 1,0 M de NaOH (Normapur, PROLABO). Os resultados mostraram que óxidos de manganês dopados com Ni apresentam melhor atividade para a RRO, havendo significativo efeito do tipo de carbono usado como suporte.

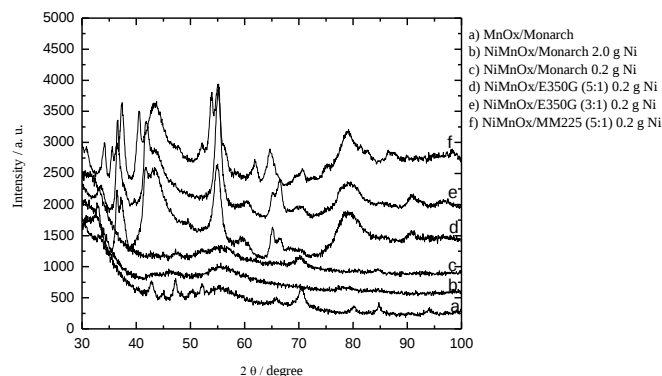


Figura 1: Difração de raios X para eletrocatalisadores à base de MnOx em diferentes razões atômicas.

Conclusões

Os resultados indicaram que óxidos de manganês dispersos sobre os carbonos E350G e MM225 apresentam maior atividade para a RRO do que materiais dispersos sobre o carbono Monarch 1000 (composição de MnOx-Ni/C similar).

Agradecimentos

Os pesquisadores agradecem ao programa Capes-Cofecub pela auxílio oferecido para a realização dos experimentos, ao Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces e ao Instituto de Química de São Carlos.

[i]I. Roche, E. Chaînet, M. Chatenet and J. Vondrák, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 1434 1443.

[ii]Bezdicka, P.; Grygar, T.; Klápšte, B.; Vondrák, J. *Electrochim. Acta* **1999**, 45, 913.