

Estudo da dependência do tamanho de nanocristalitos de Mn_2O_3 disperso em silica na redução de oxigênio em meio alcalino

Rafael F. Medeiros (IC), Fernanda R. R. Caldas (PG), Francisco M. S. Garrido* (PQ), Emerson S. Ribeiro (PQ), Marta E. Medeiros (PQ) e Rosa C. D. Peres (PQ) chico@iq.ufrj.br

Instituto de Química - UFRJ, CEP 21949-909, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Palavras Chave: célula a combustível alcalina, processo sol-gel, $\text{SiO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$, redução de oxigênio.

Introdução

Pilhas a combustível alcalinas (AFC) podem ter uma alta eficiência elétrica se comparada a outros tipos de dispositivos. A não utilização de catalisadores de metais nobres faz da AFC uma tecnologia potencialmente útil e com baixo custo em comparação com PEMFCs. Durante a última década, uma variedade de diferentes estratégias têm sido consideradas para minimizar o uso de catalisadores de metais nobres. Óxidos de manganês (MO_x) têm sido amplamente investigados como um dos candidatos mais promissores para a reação de redução de oxigênio em meio alcalino.

Os óxidos mistos $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$ obtidos pelo processo sol-gel, designados de compósitos, normalmente aliam as propriedades mecânicas e químicas da sílica gel com as propriedades químicas do óxido metálico livre. Assim, o objetivo deste trabalho é estudar a dependência do tamanho de nanocristalitos de Mn_2O_3 disperso em silica ($\text{SiO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ obtido pelo processo sol-gel) na reação de redução de oxigênio em meio alcalino.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos por fluorescência de raios X para a quantidade de Mn_2O_3 presente no material $\text{SiO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ é de 37,7% em peso. Os espectros de infravermelho para a amostra calcinada a 523 K, designada de $\text{SiO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ -523, indica que a rede de SiO_2 não é perturbada pela presença do óxido metálico, sugerindo que Mn_2O_3 é homogeneamente dispersos na matriz de SiO_2 . A área superficial (S_{BET}) do material é de $437 \text{ m}^2/\text{g}$.

A Figura 1 exibe os difratogramas de raios X do material $\text{SiO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ calcinado a várias temperaturas. No material calcinado a 1073 K observam-se os picos de difração do Mn_2O_3 . Na Tabela 1 podemos observar o tamanho dos cristalitos (equação de Scherrer) de Mn_2O_3 nas fases obtidas.

O material $\text{SiO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ -873 que possui tamanho de cristalitos de 5,0 nm se mostrou mais eficiente na redução de oxigênio por apresentar uma maior intensidade da corrente catódica (Figura 2).

Tabela 1 – Tamanho de cristalitos para o material $\text{SiO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ calcinado a várias temperaturas.

Temperatura de calcinação / K	523	673	873	1073
Tamanho de cristalito / nm	2,1	3,9	5,0	6,8

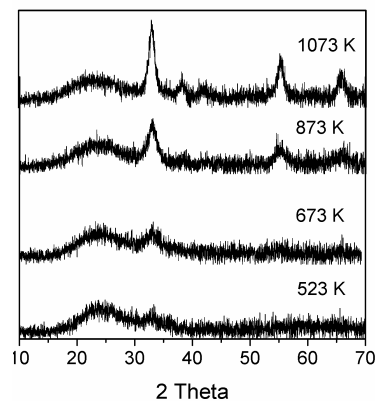


Figura 1: Difratogramas para o material $\text{SiO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ calcinado a várias temperaturas.

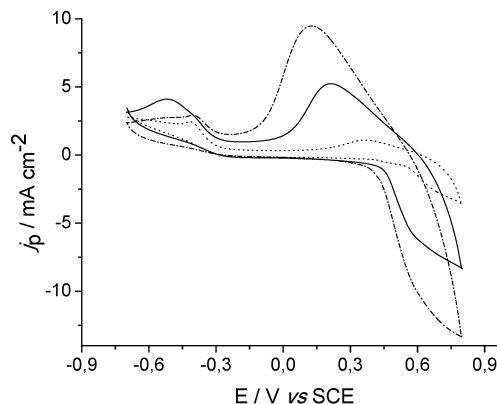


Figura 2: Voltamogramas para o material $\text{SiO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ calcinado a várias temperaturas: (—•—•—) $\text{SiO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ -673 K; (—) $\text{SiO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ -873 K e (- - - -) $\text{SiO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ -1073 K. Medidas em KCl 0,5 mol L^{-1} ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; pH 13 e $[\text{O}_2] = 18,5 \text{ mg L}^{-1}$.

Conclusões

O método proposto de síntese é reprodutível e permite um fino controle do tamanho de cristalito de Mn_2O_3 . O material $\text{SiO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ -873 é altamente estável em pH 13 e eficiente na redução de oxigênio. O presente resultado indica que este material é promissor para ser usado como cátodo em células combustível alcalinas.

Agradecimentos

Ao CNPq e FAPERJ pelo auxílio financeiro.