

Cinética da reação de redução de oxigênio na presença de borohidreto de sódio em eletrólito alcalino

Amanda C. Garcia¹ (PG), Edson A. Ticianelli¹ (PQ), Marian Chatenet² (PQ)

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

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

amandagarcia@iqsc.usp.br

phone : + 55 16 33739934

Palavras Chave: célula a combustível alcalina, reação de redução de oxigênio, borohidreto de sódio, óxidos de manganês dopados com níquel

Introdução

Células a combustível representam uma alternativa para a conversão de energia química em energia elétrica eficiente e inofensiva ao meio ambiente. Nos tipos mais comuns de células a combustível utiliza-se hidrogênio puro no ânodo e oxigênio ou ar no cátodo, porém um dos fatores limitantes destes sistemas está relacionado com as dificuldades de armazenamento e estocagem do gás hidrogênio. Borohidreto de sódio (NaBH_4) pode ser uma alternativa para substituir o hidrogênio, graças à sua alta capacidade (5.7 Ah g^{-1}) e densidade de energia (9.3 Whg^{-1} at 1.64 V). Além do mais, este combustível não é tóxico, facilmente armazenado, e relativamente estável em soluções alcalinas. No entanto, o cruzamento deste reagente através do eletrodo de oxigênio. Assim, neste trabalho estudou-se a atividade dos óxidos de manganês dopados com níquel frente à reação de redução de oxigênio (RRO) em meio alcalino na presença de NaBH_4 com o intuito de quantificar a sua influência sobre a cinética desta reação.

Os catalisadores de NiMnOx/C [C = Monarch 1000 (Cabot), MM225 ou E350G (ambos Timcal)] foram preparados de acordo com a técnica descrita na literatura¹; o procedimento consiste em preparar uma suspensão de carbono (Monarch 1000, MM225 ou E350G) em solução aquosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, seguido pela adição de KMnO_4 e MnSO_4 a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 min. O material resultante, NiMnOx/C foi filtrado e seco a $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Os materiais preparados foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM), difração de raios X (DRX) e energia dispersiva de raios X (EDX). Os experimentos eletroquímicos foram feitos a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ em uma célula com três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Hg-HgO em NaOH 1.0 M , o contra eletrodo uma lâmina de platina e disco-anel rotatório como eletrodo de trabalho. Foram obtidas curvas de polarização de estado estacionário em várias velocidades de rotação, em solução contendo NaOH 1.0 M e após adição de solução de NaBH_4 0.01M .

Resultados e Discussão

Os resultados (Figura 1) mostraram que a presença de NaBH_4 na solução causa uma diminuição

insignificante no potencial do circuito aberto da RRO e um pequeno aumento no sobrepotencial da reação, para todos os eletrocatalisadores. Também foi observado que materiais dispersos sobre carbono E350G apresentam melhor desempenho para a RRO na presença de NaBH_4 . Este fato está de acordo com os resultados de DRX, os quais indicaram maior inserção de cátions Ni^{2+} divalentes na estrutura cristalina dos MnO_x .

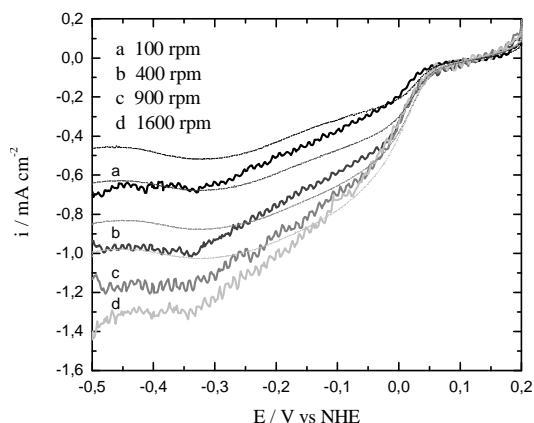


Figura 1: Curvas de polarização (5 mV s^{-1}) para NiMnOx/C em 1.0 M NaOH (linhas tracejadas) e na presença de 10^{-2} M NaBH_4 (linhas sólidas)

Conclusões

Os resultados mostraram que óxidos de manganês dopados com níquel são tolerantes à presença de NaBH_4 e que o tipo de substrato utilizado influencia fortemente no mecanismo da RRO.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao projeto Capes/Cofecub 598/08.

i P. Bezdzicka, T. Grygar, B. Klápště, and J. Vondrák, *Electrochim. Acta*, **45**, 913 1999.