

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

CARLOS CAVALCANTE LIMA

**ELETROCATALISADORES À BASE DE PLATINA E DIÓXIDO DE MANGANÊS
PARA A REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO EM MEIO ALCALINO NA
PRESENÇA DE METANOL**

**SÃO LUÍS
2014**

CARLOS CAVALCANTE LIMA

**ELETROCATALISADORES À BASE DE PLATINA E DIÓXIDO DE MANGANÊS
PARA A REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO EM MEIO ALCALINO NA
PRESENÇA DE METANOL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka

**SÃO LUÍS
2014**

Lima, Carlos Cavalcante

Eletrocatalisadores à base de platina e dióxido de manganês para reação de redução de oxigênio em meio alcalino na presença de metanol / Carlos Cavalcante Lima: - 2014.

75 f.

Impresso por computador (Fotocópia)

Orientador: Auro Atsushi Tanaka.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química, 2014.

2. Química Analítica 2. Eletrocatalise I. Título

CDU 543

**ELETROCATALISADORES À BASE DE PLATINA E DIÓXIDO DE MANGANÊS
PARA A REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO EM MEIO ALCALINO NA
PRESENÇA DE METANOL**

CARLOS CAVALCANTE LIMA

Dissertação apresentada em: 25 / 07 / 2014

Aprovada em: 25 / 07 / 2014

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Auro Atsushi Tanaka (Orientador)
Doutor em Química
Universidade Federal do Maranhão - UFMA

Prof. Fábio Henrique Barros de Lima
Doutor em Química
Universidade de São Paulo - USP

Prof. Adeilton Pereira Maciel
Doutor em Química
Universidade Federal do Maranhão - UFMA

“Muitos dos fracassos da vida ocorrem com pessoas que não perceberam o quão perto estavam do sucesso no momento em que desistiram”.

Thomas A. Edison

DEDICATÓRIA

À minha filha Sarah dos Santos Lima à qual deixo registrado nesta dissertação minha homenagem.

Aos meus pais Antonio Carlos Alves Lima e Vardalva Cavalcante Lima pela educação, incentivo e ajuda.

À minha esposa Audrey Verônica pela a compreensão, incentivo e ajuda quando resolvi abraçar esse projeto.

Aos meus irmãos Jayson e Denocassion pelo incentivo e amizade.

É a minha avó Felizarda Guedes Cavalcante (in memoriam), por ter feito parte da minha vida e onde estiver tenho a certeza que continuará me abençoando.

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me abençoado nas decisões e escolhas.

À minha família por nunca me desamparar e está presente em todos os momentos dessa jornada.

Aos amigos do laboratório de eletroquímica da UFMA, Ubiranilson, Thaylan, Charles, Isaias, Pedro, Josimar, Leandro, Laise, Luciana, Adriana, Ilana, Quézia e aos professores Roberto e Isaide pela amizade e ajuda de forma direta ou indireta na conclusão desse trabalho.

Aos amigos feitos durante o estagio realizado para coletas de dados no IQSC em São Carlos-SP, Wanderson, Edvan, Elenice, Tairon, Amaury, Rafael, Amanda, José Bott, Pedro, Alessandro, Matias, Vanessa, Orlando, Adriana, Jonas e Mauro pela valorosa contribuição nos experimentos, análise de dados e pelos momentos de descontração.

Ao prof. Dr. Fábio Henrique Barros Lima do IQSC/USP, por ter me recebido e acompanhado nos experimentos realizados, aos técnicos pela compreensão e auxílio.

Ao professor Dr. Auro Atsushi Tanaka pela orientação, discussões, amizade, paciência e pela agradável convivência durante esses dois anos.

À FAPEMA, pela concessão da bolsa a CAPES, CNPQ e FINEP pelo financiamento dos projetos do laboratório de eletroquímica e ao IQSC pelo suporte técnico e físico que auxiliaram nas análises.

SUMÁRIO

LISTA DE SIGLAS	i
LISTA DE FIGURAS	ii
LISTA DE TABELAS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
1. INTRODUÇÃO	16
1.1 Considerações gerais sobre energias renováveis	16
1.2 Células a Combustível	17
1.3 Células a combustível alcalinas	18
1.4 Células a combustível de metanol direto (DMFC)	20
1.5 Reação catódica de redução de oxigênio	21
1.6 Eletrocatalise da RRO em Mn_xO_y	25
2. OBJETIVOS	29
2.1 Objetivos gerais	29
2.2 Objetivos específicos	29
3. PARTE EXPERIMENTAL	30
3.1 Limpeza de vidrarias	30
3.2 EQUIPAMENTOS	30
3.3 Soluções e reagentes	30
3.4 Pré-tratamento do carbono Vulcan[®]XC-72	31
3.5 Síntese dos catalisadores	32
3.5.1 Síntese do catalisador Pt/C (20 %).....	32
3.5.2 Síntese do catalisador MnO_2/C 30%.....	32
3.5.3 Síntese dos catalisadores Pt(MnO_2/C) 30% e $MnO_2(Pt/C)$ 30%.....	32
3.5.4 Síntese do catalisador de Pt- MnO_2/C 30%.....	33
3.6 Caracterização dos Catalisadores por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	33
3.7 Caracterização por Difratomia de Raios X (DRX)	33
3.8 Célula eletroquímica	34
3.9 Eletrodos	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1 Caracterização física dos catalisadores	36

4.1.1	Caracterização por Energia Dispersiva de Raios X (EDX).....	36
4.1.2	Caracterização por Difractometria de Raios X (DRX).....	36
4.1.3	Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	39
4.2	Caracterização eletroquímica dos catalisadores.....	41
4.2.1	Caracterização voltamétrica carbono Vulcan XC-72 (~250 m ² /g).....	41
4.2.3	Caracterização voltamétrica para MnO ₂ /C (A) 30%, MnO ₂ /C (B1) 30% s/ tratamento térmico e MnO ₂ /C (B2) 30% c/ tratamento térmico.....	42
4.2.4	Caracterização voltamétrica dos catalisadores de Pt/C 20%; Pt-MnO ₂ /C 30%; Pt(MnO ₂ /C) 30% e MnO ₂ (Pt/C) 30%.....	46
4.2.5	Atividade frente à RRO para Pt/C 20%.....	49
4.2.6	Atividade frente à RRO para MnO ₂ /C (B1) 30%.....	50
4.2.7	Atividade frente à RRO para Pt-MnO ₂ /C 30%.....	54
4.2.8	Atividade frente à RRO para Pt(MnO ₂ /C) 30%.....	54
4.2.9	Atividade frente à RRO para MnO ₂ (Pt/C) 30%.....	55
4.3	Atividade frente à reação de redução de oxigênio na presença de metanol.....	60
4.3.1	Atividade frente à RRO na presença de metanol para MnO ₂ /C (A) 30%.....	60
4.3.3	Atividade frente à RRO na presença de metanol para Pt-MnO ₂ /C 30%.....	62
4.3.4	Atividade frente à RRO na presença de metanol para Pt(MnO ₂ /C) 30%.....	63
4.3.5	Atividade frente à RRO na presença de metanol para MnO ₂ (Pt/C) 30%.....	65
5	CONCLUSÃO.....	68
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

LISTA DE SIGLAS

CaC: Célula a Combustível

DMFC: Direct Methanol Fuel Cell

EDX: Espectroscopia de Energia Dispersiva

DRX: Difractometria de Raios X

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

RRO: Reação de Redução de Oxigênio

MnO₂/C (A): Catalisador de dióxido de manganês sintetizado a partir do Mn(NO₃)₂.4H₂O suportado em carbono

MnO₂/C (B1): Catalisador de dióxido de manganês comercial (sem tratamento térmico) suportado em carbono

MnO₂/C (B2): Catalisador de dióxido de manganês comercial (com tratamento térmico) suportado em carbono

MnO₂(Pt/C): Catalisador de dióxido de manganês sobre platina suportado em carbono

Pt(MnO₂/C): Catalisador de platina sobre dióxido de manganês suportado em carbono

Pt-MnO₂/C: Catalisador de Platina dióxido de manganês suportado em carbono

AFC: Alkaline Fuel Cell

PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cells

PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell

MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell

SOFC: Solid Oxide Fuel Cell

PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell

ERH: Eletrodo Reversível de Hidrogênio

Hg-HgO: Eletrodo de mercúrio óxido mercurioso

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Possíveis rotas reacionais da reação de redução de oxigênio em meio ácido.....	24
Figura 2. Possíveis rotas reacionais da reação de redução de oxigênio em meio alcalino.....	25
Figura 3. Eletrodo de carbono vítreo usado como suporte para os catalisadores nas medidas eletroquímicas.....	34
Figura 4. Difractometria de raios X para MnO ₂ /C (A), MnO ₂ /C (B1) e MnO ₂ /C (B2).....	37
Figura 5. Difractometria de raios X para Pt(MnO ₂ /C), MnO ₂ (Pt/C), Pt-MnO ₂ /C e Pt/C.....	38
Figura 6. (a) Imagem da MET da amostra MnO ₂ /C (A) na escala de 3,0 μm, (b) Imagem da MET da amostra MnO ₂ /C (A) na escala de 1,0 μm.....	39
Figura 7. (a) Imagem de MET da amostra Pt/C, (b) Distribuição de tamanho das nanopartículas de Pt/C.....	40
Figura 8. (a) Imagem da MET da amostra MnO ₂ (Pt/C), (b) Distribuição de tamanho das nanopartículas de MnO ₂ (Pt/C).....	40
Figura 9. Voltamogramas cíclico para carbono Vulcan XC-72 com/sem tratamento em solução de KOH 1,0 mol L ⁻¹ , $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e T = 25 °C.....	41
Figura 10. Voltamograma cíclico para os dióxido de manganês: MnO ₂ /C (A) 30%, MnO ₂ /C (B1) 30% e MnO ₂ /C (B2) 30%, em solução de KOH 1,0 mol L ⁻¹ , $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e T = 25 °C.....	43
Figura 11. a) Curvas de polarização para MnO ₂ /C (A) 30 % no intervalo de -0,1 a 0,3 V e -0,8 a 0,2 V vs. Hg-HgO, 20 varreduras b) Voltamograma de cíclico para MnO ₂ /C (A) 30 % no intervalo de -0,1 a 0,3 V e -0,8 a 0,3 V vs. Hg-HgO, 20 varreduras.....	45
Figura 12. Voltamograma cíclico para a) Pt/C 20%; b) Pt-MnO ₂ /C; 30% c) Pt(MnO ₂ /C) e d) MnO ₂ (Pt/C), em solução de KOH 1,0 mol L ⁻¹ , $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e T = 25 °C.....	46
Figura 13. a) Curvas de polarização para MnO ₂ (Pt/C) 30 % no intervalo de -0,1 a 0,3 V e -0,8 a 0,2 V vs. Hg-HgO, 20 varreduras b) Voltamograma de cíclico para MnO ₂ (Pt/C) 30 % no intervalo de -0,1 a 0,3 V e -0,8 a 0,3 V vs. Hg-HgO, 20 varreduras.....	48
Figura 14. Curvas de polarização para RRO em Pt/C 20% em diferentes velocidades de rotação, em solução de KOH 1,0 mol L ⁻¹ a 25 °C e $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$	49
Figura 15. Curvas de polarização para RRO em MnO ₂ /C (A), MnO ₂ /C (B1) e MnO ₂ /C (B2) 30% em solução de KOH 1,0 mol L ⁻¹ a 25 °C, $\Omega = 1600 \text{ rpm}$ e $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$	51
Figura 16. Curvas de Livich para eletrocatalisadores MnO ₂ /C (A), MnO ₂ /C (B1) e MnO ₂ /C (B2) 30% obtidos a -0,4 V vs. Hg-HgO.....	52

Figura 17. Diagrama de Tafel para RRO sobre os eletrodos de MnO ₂ /C (A), MnO ₂ /C (B1) e MnO ₂ /C (B2) dados extraídos da curva de polarização a $\Omega = 1600$ rpm.....	53
Figura 18. Curvas de polarização para RRO em Pt-MnO ₂ /C 30% em diferentes velocidades de rotação, em solução de KOH 1,0 mol L ⁻¹ a 25 °C e $v = 5$ mV s ⁻¹	54
Figura 19. Curvas de polarização para RRO em Pt(MnO ₂ /C) 30% em diferentes velocidades de rotação, em solução de KOH 1,0 mol L ⁻¹ a 25 °C e $v = 5$ mV s ⁻¹	55
Figura 20. Curvas de polarização para RRO em MnO ₂ (Pt/C) 30% em diferentes velocidades de rotação, em solução de KOH 1,0 mol L ⁻¹ a 25 °C e $v = 5$ mV s ⁻¹	56
Figura 21. Curvas de polarização para os catalizadores compósitos a base de Pt e MnO ₂ em solução de KOH 1,0 mol L ⁻¹ , $\Omega = 1600$ rpm e $v = 5$ mV s ⁻¹	57
Figura 22. Curvas de Livich para electrocatalisadores Pt/C, Pt-MnO ₂ /C e Pt(MnO ₂ /C) MnO ₂ (Pt/C) 30% obtidos a -0,4 V vs. Hg-HgO.....	58
Figura 23. Diagrama de Tafel para RRO sobre os eletrodos de Pt/C, Pt-MnO ₂ /C, Pt(MnO ₂ /C) e MnO ₂ (Pt/C) dados extraídos da curva de polarização a $\Omega = 1600$ rpm.....	59
Figura 24. Curvas de polarização do eletrodo MnO ₂ /C (A) 30% para RRO na presença de metanol em diferentes concentrações em solução de KOH 1,0 mol L ⁻¹ , saturado com O ₂ , $\Omega = 1600$ rpm e $v = 5$ mV s ⁻¹	61
Figura 25. Curvas de polarização do eletrodo Pt/C 20% para RRO na presença de metanol em diferentes concentrações em solução de KOH 1,0 mol L ⁻¹ , saturado com O ₂ , $\Omega = 1600$ rpm e $v = 5$ mV s ⁻¹	62
Figura 26. Curvas de polarização do eletrodo Pt-MnO ₂ /C 30% para RRO na presença de metanol em diferentes concentrações em solução de KOH 1,0 mol L ⁻¹ , saturado com O ₂ , $\Omega = 1600$ rpm e $v = 5$ mV s ⁻¹	63
Figura 27. Curvas de polarização do eletrodo para Pt(MnO ₂ /C) 30% RRO na presença de metanol em diferentes concentrações em solução de KOH 1,0 mol L ⁻¹ , saturado com O ₂ , $\Omega = 1600$ rpm e $v = 5$ mV s ⁻¹	64
Figura 28. Curvas de polarização do eletrodo MnO ₂ (Pt/C) 30% para RRO na presença de metanol em diferentes concentrações em solução de KOH 1,0 mol L ⁻¹ , saturado com O ₂ , $\Omega = 1600$ rpm e $v = 5$ mV s ⁻¹	65
Figura 29. Curvas de polarização da RRO para os catalisadores sintetizados na presença de metanol a 0,1 mol L ⁻¹ em solução de KOH 1,0 mol L ⁻¹ , saturado com O ₂ , $\Omega = 1600$ rpm e $v = 5$ mV s ⁻¹	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados sobre os equipamentos.....	30
Tabela 2. Dados sobre os reagentes utilizados.....	31
Tabela 3. Composição dos catalisadores.....	36
Tabela 4. Parâmetros cristalográficos.....	38
Tabela 5. Valores de inclinação de Tafel para a RRO e número de elétrons trocados por espécies de O ₂ a – 0,4 V vs. Hg-HgO para os eletrocatalisadores a base de MnO ₂ e Pt.....	60

RESUMO

As células a combustível (CaC) são vistas como uma fonte alternativa de energia eficiente e limpa que poderia substituir as tecnologias existentes baseadas em combustíveis fósseis para o uso em dispositivos, estacionários, tracionários e portáteis, no entanto, para a comercialização de DMFCs, um dos principais problemas associados está relacionado a passagem de metanol do compartimento ânodico para o cátodo por difusão através da membrana polimérica (*crossover effect*). Assim, a fim de minimizar esse efeito o presente trabalho estudou a atividade eletrocatalítica de catalisadores à base de Pt e MnO_2 frente a reação de redução de oxigênio na ausência e na presença de metanol em meio alcalino. A caracterização físicas dos catalisadores foram realizadas por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) e Difratometria de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), as propriedades eletroquímicas dos materiais foram analisados utilizando as técnicas de voltametria cíclica e varredura linear e de acordo com os resultados obtidos, verificou-se que o catalisador que apresentou a melhor resposta para a reação redução de oxigênio, na presença de metanol foi $\text{MnO}_2(\text{Pt}/\text{C})$, sem perda significativa na atividade catalítica para a RRO mesmo na presença de metanol.

Palavras chave: eletrocatalisadores, reação de redução de oxigênio, MnO_2 e Pt.

ABSTRACT

The fuel cells (FCs) are seen as an efficient and clean alternative energy source that could replace existing fossil fuel-based technologies for use in portable, stationary devices, as well as vehicles, however, for the commercialization of DMFCs, is one of the major impediments to the passage of methanol from the anode compartment to the cathode occurs through diffusion through the polymer membrane (crossover effect). Thus in order to minimize this effect the present work studied the electrocatalytic activity of Pt-based catalysts and MnO₂ front of the oxygen reduction reaction in the absence and presence of methanol in alkaline medium. The physical characteristics of the catalysts were performed by EDX and XRD, the electrochemical properties of the materials were analyzed using the techniques of cyclic voltammetry and scanning linear and according to the results obtained it was found that the catalyst presented the best answer for the oxygen reduction reaction in the presence of methanol was MnO₂(Pt/C) without considerable loss of catalytic activity for ORR even in the presence of methanol.

Keywords: electrocatalysis, oxygen reduction reaction, MnO₂ and Pt.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais sobre energias renováveis

Desde a revolução industrial, as fontes de energia fósseis tem sido exploradas em larga escala para geração de energia, sendo utilizada principalmente em veículos a combustão interna. Devido aos impactos ambientais causados pela aplicação dessa modalidade de energia não renovável, pesquisadores afirmam que essas fontes de energia tendem a serem substituídas por fontes de energia de origem renovável [1].

As energias de fontes renováveis, por definição sustentável e limpa, são alternativas em potencial para superar o esgotamento gradual das energias fósseis e seus impactos ambientais, resolvendo simultaneamente questões relacionadas à sustentabilidade energética, desenvolvimento econômico e proteção ambiental [2].

Estratégias de Desenvolvimento Sustentável de Energia normalmente envolvem três grandes mudanças tecnológicas: economia de energia, melhorias de eficiência na produção de energia [3,4], e substituição de combustíveis fósseis por várias fontes de energia renovável [5,6]. Conseqüentemente, os planos de implementação de energia renovável em grande escala deve incluir estratégias para a integração de fontes renováveis de energia em sistemas coerentes influenciados pela economia de energia e medidas de eficiência [7,8].

As fontes renováveis, como eólica e solar apresentam apenas uma parcela muito pequena da oferta total. Nos próximos anos, uma nova tecnologia de geração limpa de energia elétrica deve ganhar espaço para uso em veículos e estações geradoras de energia em residências, hospitais e pequenas indústrias [9,10]. As células a combustível (também conhecidas como pilhas a combustível) têm surgido como uma fonte promissora para geração de energia é um dispositivos silenciosos que transformam energia química em energia elétrica sem causar danos ao ambiente [11]. As células a combustível podem contribuir de maneira muito significativa com a geração de energia por apresentarem vantagens em comparação com outros dispositivos de geração de energia, porque são mais eficientes e os produtos gerados pelo funcionamento das células não são nocivos à saúde humana e nem ao meio ambiente. Além disso, proporcionam flexibilidade e diversas opções para inúmeras aplicações estacionárias, para a propulsão de veículos e para aplicações portáteis [12,13].

1.2 Células a Combustível

A célula a combustível como sistema de conversão de energia foi inventada por Sir William Grove no século XIX. Na época, as fontes primárias de energia eram abundantes, irrestritas e baratas; portanto, não havia forças motivadoras para um desenvolvimento significativo das células a combustível. Já no começo do século XX, a conversão de energia química em energia elétrica tornou-se mais importante devido ao aumento do uso da eletricidade, mas as aplicações práticas das células a combustível apareceram somente nos últimos quarenta anos [14]. Durante a última década, entretanto, a tendência a uma maior flexibilidade na geração de energia e o crescimento da população mundial contribuíram para o aumento do interesse no desenvolvimento de plantas geradoras de energia de maior potência e descentralizadas [15].

A conversão bem sucedida de energia química em energia elétrica em uma célula a combustível primitiva foi demonstrada pela primeira vez a mais de 160 anos atrás. No entanto, apesar da eficiência do sistema ser atraente e além de benefícios ambientais associados à tecnologia de células de combustível, tem-se revelado difícil de desenvolver nos primeiros experimentos científicos, como produtos comercialmente viáveis. Estes problemas têm sido frequentemente associados com a falta de materiais adequados ou rotas de produção que garantam a eficiência e baixo custo do dispositivo para competir com a tecnologia existente [16].

Os tipos de células a combustível em desenvolvimento ativo estão resumidas a célula a combustível alcalina AFC (*do inglês alkaline fuel cell*), célula de combustível de membrana polimérica-eletrólito PEMFC (*do inglês proton exchange membrane fuel cells*) e de células de combustível de ácido fosfórico PAFC (*do inglês phosphoric acid fuel cell*), que nos casos em que a célula opera com oxidação de hidrogênio e redução de oxigênio, exigem essencialmente hidrogênio com auto teor de pureza a ser fornecido para o ânodo [17].

Consequentemente, a utilização de combustíveis de hidrocarboneto ou álcool requer um processador externo de combustível a ser incorporado no sistema. Este item não só aumenta a complexidade e custo do sistema, mas também diminui a eficiência global. Em contraste, as células a combustível carbonato- fundidos MCFCs (*do inglês molten carbonate fuel cell*) e células de combustível de óxido sólido SOFC (*do inglês solid oxide fuel cell*) que operam a temperaturas mais altas têm a vantagem de que tanto o CO e H₂ pode ser eletroquimicamente oxidado no ânodo [18,19]. Além disso, a reação de processamento de combustível pode ser realizada dentro da pilha, que permite características térmicas de design

inovador de integração/gestão para proporcionar uma excelente eficiência do sistema (~ 50%) [20].

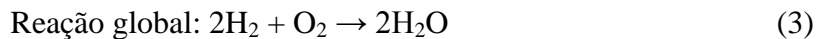
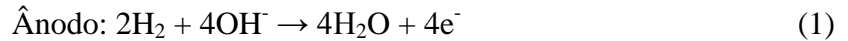
Os materiais utilizados dependem do tipo de célula. Na atualidade, as células a combustível que operam a baixas temperaturas geralmente utilizam ânodos e cátodos nos quais o material ativo é Pt na forma de nanopartículas ancoradas sobre carbono. As células a combustível de óxidos sólidos usam atualmente ânodos de NiO e cátodos de LaSrMnO₃, enquanto que nas células a combustível de carbonatos fundidos utilizam-se ligas de Ni (Ni-Al ou Ni-Cr) como anodos e NiO como cátodo [21].

Embora a introdução de uma "economia do hidrogênio" pode parecer um cenário atraente, a sua aplicação é cercada de dificuldades técnicas e econômicas. O uso de hidrogênio como combustível para sistemas tracionários, não é muito confortável, pois requer, para o seu armazenamento, técnicas complicadas como cilindros de alta pressão. Mesmo na forma líquida ou ainda na forma de um hidreto metálico, há sempre a exigência de severas medidas de segurança. Além disso, não existe hoje nem uma rede de distribuição, nem uma capacidade de produção suficiente para a demanda de uma grande frota deste tipo de veículo [22].

A tecnologia de menor custo para a produção em grande escala de hidrogênio é a reforma a vapor do gás natural, que produz emissões significativas de gases de efeito estufa [23] a menos que haja um avanço na produção de hidrogênio e do desenvolvimento de novos materiais de armazenamento de hidrogênio, o conceito de uma "economia do hidrogênio" continuará a ser um cenário improvável. Portanto, assume-se que as células de combustível tem que ser concebida para a operação em combustíveis de hidrocarboneto ou álcool para assegurar que a tecnologia seja capaz de penetrar no mercado como uma alternativa eficiente e confiável [24].

1.3 Células a combustível alcalinas

Células de combustível alcalinas (AFCs) normalmente usam como eletrólito solução aquosa mobilizado ou imobilizado hidróxido potássio (KOH) (30 - 45% em massa), também é possível o uso de hidróxido de sódio (NaOH), mas tem algumas desvantagens, em particular a solubilidade muito baixa de carbonato de sódio em comparação a carbonato de potássio. Resumidamente, as reações eletroquímicas no interior de um AFC são:



A redução de oxigênio em meios alcalinos é mais favorável do que em meios ácidos, isto é, a queda de tensão é menor [25]. O meio alcalino produz mais alta tensão de densidades correntes, levando a um aumento da eficiência do sistema. Por conseguinte, a utilização de pequenas quantidades de metal nobre como eletrocatalisadores e o uso de catalisadores de metais não nobres é mais favorável em um AFC do que em qualquer outro sistema. AFCs também operam bem à temperatura ambiente. No entanto, uma grande desvantagem é a sensibilidade a CO_2 dos eletrólitos alcalinos, devido dióxido de carbono ser responsável pela formação de carbonatos. Em meios alcalinos concentrados, a solubilidade dos carbonatos é bastante baixa. Isto leva à formação de cristais de carbonato, capazes de bloquear as vias e poros de eletrólitos [26]:



Como consequência, o uso de AFCs foi restringido para aplicações especiais, em que CO_2 não está presente, por exemplo em veículos espaciais, em que o hidrogênio puro e oxigênio puro são utilizados. A formação de carbonatos é uma das causas da perda estabilidade a longo prazo das AFCs [27]. É óbvio que este problema é muito mais crítico nos sistemas com um eletrólito imobilizado do que em sistemas com eletrólitos em circulação, como o ponto de saturação do carbonato é alcançado muito mais rápido e uma regeneração dos poros dos elétrodos (como num procedimento de lavagem com ácido acético) é impossível. No caso de um eletrólito em circulação, pequenas quantidades de CO_2 podem ser toleradas, devido a uma pequena capacidade de absorção de CO_2 que o eletrólito líquido que circula tem [28].

Quando se utiliza o ar como oxidante, que contém 0,03% de CO_2 , a remoção de uma quantidade maior de CO_2 é facilmente possível, utilizando uma torre de absorção simples (de

cal de soda ou aminas) [29]. Devido a este fato, muitas aplicações terrestres são concebíveis, tais como aplicações veiculares (por exemplo, ônibus, carros, etc) ou em aplicações estacionárias (por exemplo, unidades de energia para residências, hospitais ou em zonas rurais).

Sistemas alcalinos operam bem à temperatura ambiente, com um elevado rendimento de conversão. Por apresentarem uma boa compatibilidade de construção com os diversos materiais, AFCs podem alcançar uma vida útil longa. A escolha de catalisadores disponíveis para AFCs é maior do que para as células a combustível que operam em meio ácido, que atualmente é limitada ao uso de metais nobres como os do grupo da platina e tungstênio [30,31].

1.4 Células a combustível de metanol direto (DMFC)

Embora o principal combustível seja o hidrogênio, os problemas relativos aos seus armazenamento e distribuição têm levado à procura de combustíveis alternativos que facilitem utilização nas células. Vários combustíveis podem, em princípio, ser oxidados no ânodo, mas o metanol é atualmente a opção mais atrativa, porque pode ser produzido a partir de gás natural ou de recursos renováveis, como a biomassa, e porque se considera que é possível adaptar a infraestrutura existente para os combustíveis derivados do petróleo para armazenar e distribuir o metanol [32].

A denominada célula a combustível de metanol direto, ou DMFC (*direct methanol fuel cell*), constitui uma exceção à classificação das células baseada no eletrólito que utilizam. Nesse caso, a denominação da célula deve-se ao fato de que o combustível utilizado é metanol, que é introduzido diretamente no anodo. As células a combustível de metanol direto são células baseadas na tecnologia das PEFC (*polymer electrolyte fuel cell*) [33], ou seja, o eletrólito que usado é uma membrana e operam em temperaturas baixas, entre 60 °C e 120 °C. Um dos problemas associados a esse tipo de dispositivo são espécies CO que são formadas durante a eletrooxidação de metanol, dessa forma faz-se necessário o uso de um catalisador que seja tolerante a CO. Além disso, a pequena molécula de metanol polar se comporta de uma forma semelhante à da água e prontamente permeia através da membrana dos materiais existentes. Este comportamento leva a uma perda substancial de combustível e a consequente perda de eficiência da célula. O desenvolvimento de uma membrana alternativa que não fosse permeável a metanol poderia resolver esse problema. Como a tolerância ao CO pelos eletrocatalisadores é fortemente dependente da temperatura, uma membrana alternativa

com uma melhor estabilidade a temperatura é também outro alvo importante de estudo [34,35].

Para células a combustível que operam com hidrogênio puro e ar, a platina é o material mais ativo e para reduzir o custo em caso de nanopartículas de platina em um suporte de carbono, têm sido feito a redução do teor de metal nobre, sem perdas de desempenho da célula, a carga de platina foi significativamente reduzida de 2 mg cm^{-2} para valores abaixo de $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$, sem impacto significativo no desempenho e vida útil. No laboratório, as cargas de platina ainda mais baixas foram examinadas [36]. Para eletrodos de reforma, bem como para a oxidação de metanol, a remoção de espécies CO adsorvido é a etapa determinante da velocidade. A oxidação de CO adsorvido sobre Pt é lenta, e é facilitada por espécies adjacentes de OH absorvidas na superfície do eletrodo. Esta é a razão pela qual Ru, com o seu baixo potencial para a formação de OH^- , é anunciado como componente mais eficiente dos catalisadores binários. Pt/Ru e outras ligas binárias e ternárias com esses metais nobres foram investigados intensivamente, e o desempenho tem aumentado significativamente [37,38].

As seguintes propriedades das membranas poliméricas precisam ser otimizados para utilização em células a combustível: (1) a alta condução de prótons, assegurada por grupos iônicos ácidos (normalmente SO_3H), dependendo do grau de sulfonação e da espessura da membrana; (2) boas propriedades mecânicas, químicas e resistência térmica; (3) baixa permeabilidade ao gás, o qual dependente do material e da espessura da membrana [39]; (4) para aplicações de DMFC baixo coeficiente de arraste eletro-osmótico para reduzir cruzamento de metanol (*crossover effect*) [40].

1.5 Reação catódica de redução de oxigênio

A reação de redução de oxigênio (RRO) continua atraindo a atenção devido ao seu envolvimento em inúmeros processos eletroquímicos, incluindo corrosão de metais, eletrólise e conversão de energia. Uma das aplicações é RRO para células a combustível (CaCs), que diretamente converter a energia química da oxidação do combustível em energia elétrica num processo contínuo. A CaCs são vistos como energia alternativa eficientes e de fontes limpas, que poderiam substituir as tecnologias existentes baseadas em combustíveis fósil para aplicação em dispositivos portáteis, estacionários, assim como em veículos [41].

Semelhantes às células a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC), a reação de redução de oxigênio (RRO) ocorre em cátodos de células eletroquímicas para redução de 4 elétrons de oxigênio (O_2) em baixo sobrepotencial. Ligas a base de Pt-Pt ainda

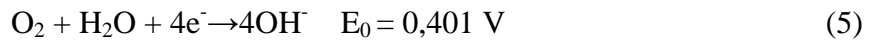
são os catalisadores mais utilizados para a RRO em PEMFC por apresenta excelentes atividades catalíticas, estabilidade e maior cinética de reação para a RRO em meio corrosivo, menos em meio alcalino que torna possível empregar catalisadores mais baratos que o de Pt, como Ag [42], óxidos de metais [43], hidróxidos de metais [44], e azoto dopado com materiais de carbono [45]. Entre esses materiais, o óxido de manganês (Mn_xO_y) tem sido largamente investigado como um candidato promissor devido ao seu baixo custo, a boa atividade catalítica, e sua baixa toxicidade [46]. O oxigênio é um material largamente utilizado para cátodos ativos em reações eletroquímicas para a produção de eletricidade em células a combustível de metal-ar [47]. A eficiência da conversão do dispositivo eletroquímico é dependente da atividade catalítica do catalisador utilizado para a redução de oxigênio. Têm sido comumente utilizados como catalisadores para a reação de redução de oxigênio (RRO), com melhor desempenho global catalítico, Pt-Pt à base de ligas [48]. No entanto, a sua elevada atividade catalítica é a razão pela qual ocorra corrosão do material de suporte utilizado no cátodo. Além disso, a utilização destes metais nobres aumenta o custo do dispositivo. Portanto, não é possível utilizá-los comercialmente devido a estes fatores, é necessário encontrar um eletrocatalisador de um material de baixo custo e atividade comparável. Óxidos de metais de transição, carbonetos e macrociclos orgânicos são as alternativas mais promissoras [49].

O estudo da reação de redução de oxigênio (RRO) tem fundamental importância, visto que ocorre também em baterias metal/ar e no cátodo de reatores de cloro/soda de desenvolvimentos avançados em (RRO) do ar. Nos eletrocatalisadores de cloro/soda, a aplicação de um cátodo de oxigênio em substituição ao de hidrogênio convencional teoricamente reduziria a voltagem da célula em 1,23 V, devido à natureza das reações envolvidas [50,51]. Na prática, a redução pode chegar a ser entre 0,8 e 1,0 V o que representaria uma economia de aproximadamente 1/3 do consumo da energia elétrica, em comparação com os cátodos de hidrogênio. Para as células a combustível, a RRO tem sido o foco de muita atenção devido à sua complexidade tanto do ponto de vista dos mecanismos como também do ponto de vista cinético. São vários os fatores que contribuem para este fato podendo ser citado três principais: (1) A RRO é extremamente lenta quando a outras reações eletródicas como reação de oxidação de hidrogênio; (2) o potencial reversível para a RRO é próximo ao de diversas outras reações correlatadas. Por exemplo, o potencial padrão reversível da RRO é de 1,23 V vs ERH, enquanto que para reação de redução de PtO_2 o valor é de 1,11 V e para a redução de PtO, 0,98 V e (3) a faixa de potencial na qual a reação ocorre situa-se em uma região bastante anódica. Nesta faixa de potencial, a maioria dos metais

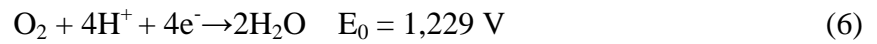
dissolve-se ou forma óxido passivos (cataliticamente inativos). A RRO ocorre por dois mecanismos gerais de acordo com o descrito abaixo [68].

1 Mecanismo direto:

Meio alcalino:

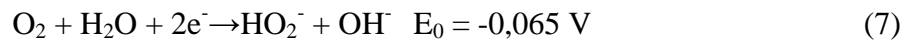


Meio ácido:

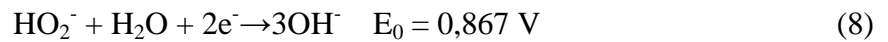


2 Mecanismo peróxido:

Meio alcalino:



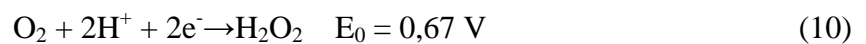
Seguido pela reação de redução do íon peróxido



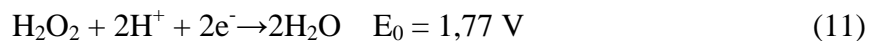
Ou por uma reação de decomposição



Meio ácido:



Seguido por:



Ou por:



Os potenciais apresentados correspondem aos valores no estado padrão versus Eletrodo de referência de hidrogênio (ERH) a 25 °C. Um fator importante que é necessário considera e o mecanismo de redução de oxigênio, sendo três formas indicados pelo modelo de Griffith, Pauling e Ponte [52]. Se a adsorção seguir os modelos de Griffith e de Ponte, o mecanismo de redução envolverá 4 elétrons. No entanto se a adsorção seguir o modelo de Pauling, a redução dar-se-á segundo um mecanismo que envolve 2 elétrons, resultando como produto HO_2^- . Estas etapas de adsorção poderão ocorrer simultaneamente e dependerá da geometria molécula e do espaçamento entre os sítios ativos do material eletrodico e/ou das condições experimentais empregadas.

Meio Ácido:

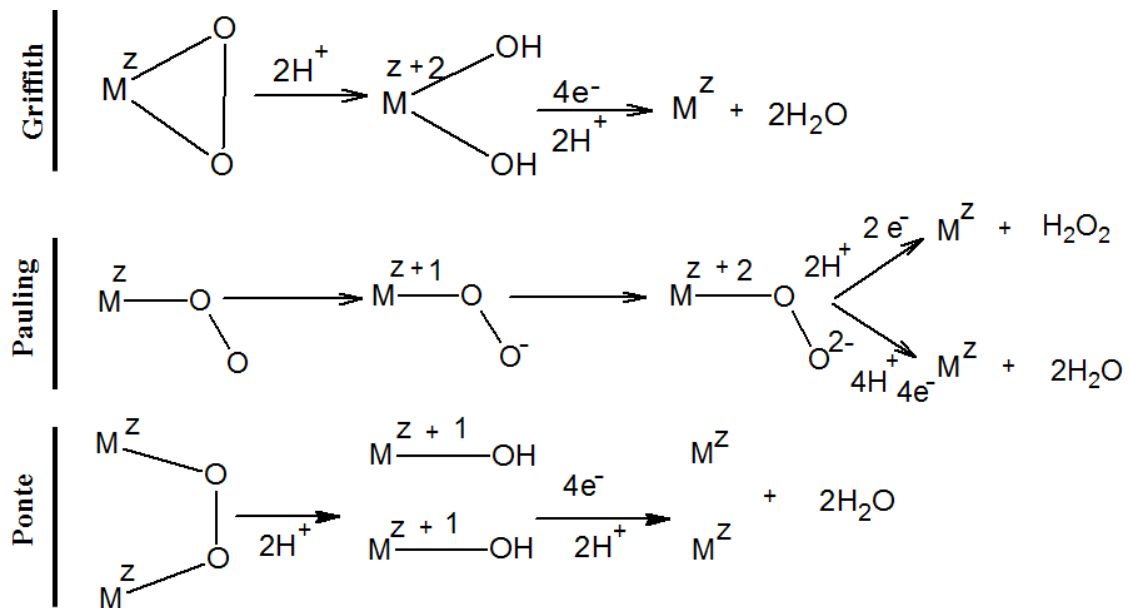


Figura 1. Possíveis rotas reacionais da reação de redução de oxigênio em meio ácido.

Meio Alcalino:

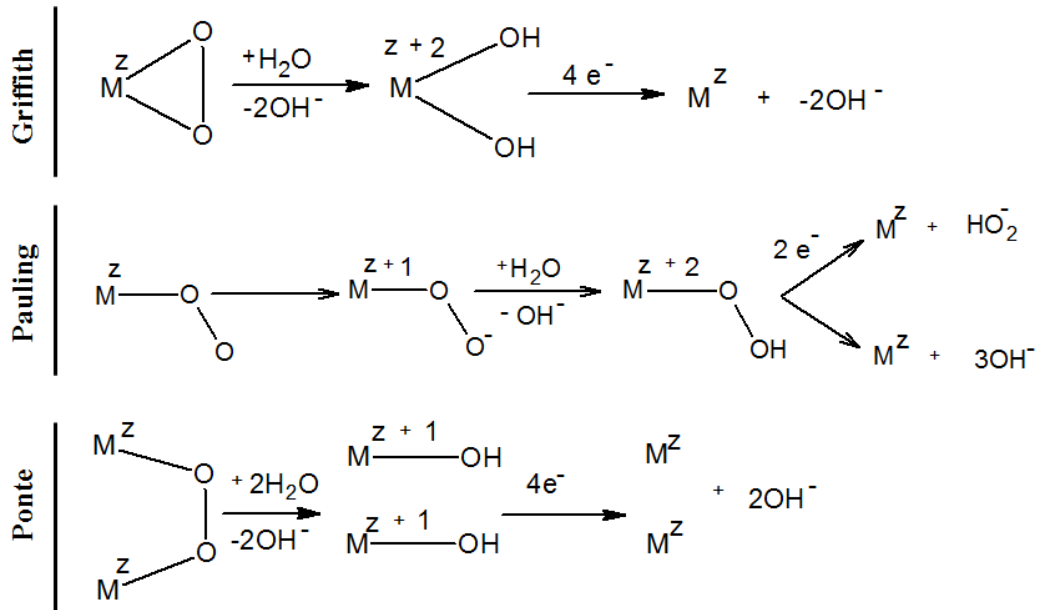


Figura 2. Possíveis rotas reacionais da reação de redução de oxigênio em meio alcalino.

1.6 Eletrocatalise da RRO em Mn_xO_y

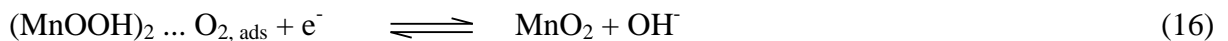
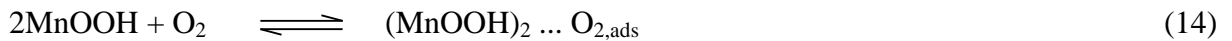
Em particular, o óxido de manganês (Mn_xO_y) tem sido considerada como um atraente material inorgânico por causa de sua grande diversidade estrutural e propriedades físicas e várias aplicações em catálise, em baterias e supercapacitores [53,54]. Em particular, Mn_xO_y nanoestruturado é um material promissor para a eletrocatalise, e muitos estudos têm-se centrado no desenvolvimento deste catalisador nanoestruturado que apresenta atividade elevada. Diversos catalisadores de Mn_xO_y sob a forma de nanopartículas, nanofios, mesoporosos e estruturas ramificadas foram sintetizados [55]. Apesar de sua instabilidade em meio ácido, o Mn_xO_y pode ser aplicado como um catalisador promissor em eletrodos de ar, tanto para as células a combustível alcalinas como para pilhas de metal-ar entre outros. A RRO sobre o eletrocatalisador de Mn_xO_y envolve dois percursos competitivos[56]: a redução de 4 elétrons produzindo íons OH^- e o percurso de 2 elétrons produzindo íons peróxidos como intermediários. O número de elétrons trocados por molécula de oxigênio reduzida na camada ativa pode ser determinada na faixa de potencial para RRO pela inclinação da curva de Levich [57,58]. O MnO tem química complexa, tal como Mn_3O_4 , Mn_2O_3 e MnO_2 , quer hidratado ou anidro, e cada uma dessas espécies que exibem uma variedade de estruturas cristalográficas e

morfológicas, o que leva a um grande diferenças na atividade catalítica. Alguns trabalhos têm sido feitos para estudar a associação entre esses fatores e propriedades catalíticas em relação RRO [59].

Mao *et al.* [60] estudou RRO em diferentes materiais MnO_x e descobriu que a atividade aumentou na sequência: $Mn_5O_8 < Mn_3O_4 < Mn_2O_3 < MnOOH$ [24]. Lee *et al.* [61] comparou cinco catalisadores de MnO_2 com diferentes fases cristalinas chegou a uma conclusão de que a atividade seguiu uma ordem de $\beta\text{-}MnO_2 < \lambda\text{-}MnO_2 < \gamma\text{-}MnO_2 < \alpha\text{-}MnO_2 \approx \varepsilon\text{-}MnO_2$. Recentemente, grande atenção tem sido dada à aplicação de MnO_2 com formas controladas em RRO, e as propriedades eletroquímicas pode ser melhorada através de ajuste na morfologia [62-64].

Estes estudos demonstraram que a RRO prossegue em MnO_2 por duas vias principais: (i) a redução de quatro elétrons completa percurso e, (ii) o via peróxido de hidrogênio [65-67]. As duas vias principais pelas quais a RRO é mais elevada pode ser descrito pelos seguintes mecanismos reacionais [68]:

A via redução de quatro elétrons completa:



Via de redução para peróxido com dois elétrons:



Em ambos os casos, o primeiro passo (reações (13) e (17)) envolve a conversão de dióxido de manganês para oxihidróxido manganês, em que a adsorção dissociativa de

oxigênio molecular deve prosseguir. O passo determinante da velocidade é a transferência de elétrons com a molécula adsorvida de oxigênio quatro elétrons completam via redução (reação de (15)), ou o peróxido de hidrogênio em dois elétrons via redução (reação de (19)). Um aspecto interessante da redução de oxigênio eletrocatalítico em superfícies de óxido de manganês é que este é um processo de estrutura sensível, onde a forma alotrópica alfa é considerada a mais ativa de todos [69].

O desempenho superior de α - MnO_2 foi atribuído a existência de concentração de superfície diferente do íons Mn^{3+} que é supostamente mais elevado e mais acessíveis nesta espécie do que na outras formas alotrópicas de dióxido de manganês. No entanto, essa proposta não leva em conta alguns aspectos importantes que surgiram a partir de alguns pontos fundamentais. Em primeiro lugar, a concentração superficial de íons Mn^{3+} é uma expressão direta da área de superfície, o que é um parâmetro muito difícil de estimar. A área superficial é uma propriedade física, que depende do método experimental usado para preparar o catalisador. Assim, diferentes métodos podem resultar em materiais com a mesma natureza química e estrutural, mas com diferentes áreas superficiais. Por esta razão, a concentração de superfície de íons de Mn^{3+} não é suficiente para explicar a dependência da atividade eletrocatalítica com estrutura cristalográfica de óxidos de manganês para a RRO. Em baterias de metal/ar, o cátodo promove a reação de redução de oxigênio teoricamente reduziria a voltagem da célula em 1,23 V [70].

Nanomateriais possuem energia de superfície e reatividade elevada e apresentam propriedades elétricas especiais, magnéticas de absorção e catalítica [71-73]. Nanomateriais como óxido de manganês, com grande área de superfície são importantes devido a seu amplo alcance de aplicações [74-76]. A catálise oxidativa é uma das mais importantes aplicações industriais de óxidos de manganês [77]. Em particular, os estudos com óxidos de manganês sobre as reações de decomposição ambientais, tais como: a oxidação dos poluentes orgânicos, a redução do óxido nítrico, e de decomposição NO e NO_2 têm sido focados. O Mn_3O_4 é conhecido por ser um catalisador eficaz para limitar a emissão de NO_x e CO, ou da oxidação do etanol [78].

As propriedades dos materiais semicondutores nanoestruturados dependem não só da sua composição química, mas também na sua forma e tamanho. O Mn_3O_4 foi frequentemente sintetizados por calcinação de óxidos de manganês (MnO_2 , Mn_5O_8 e Mn_2O_3) ou sais de óxidos de Mn^{II} e Mn^{III} , hidróxidos ou hidroxioxidos a alta temperatura [79].

Supercapacitores ou capacitores eletroquímicos de dupla camada têm sido extensivamente investigados e estão sendo desenvolvidos como novos dispositivos de

armazenamento de energia com a vantagem de muito alta potência específica que está relacionada à quantidade de elétron que participa da RRO em baixo sobrepotencial, que descreve bem a eficiência do sistema. Muitos estudos têm sido realizados visando o desenvolvimento de eletrocatalisadores de baixo custo eficaz para eletrodos de oxigênio/ar, para aplicações em células a combustível alcalinas e/ou baterias de metal/ar [80].

Apesar de muitos estudos que envolvem óxidos de manganês como cátodos para a reação de redução de oxigênio [81-85], a atividade e o mecanismo pelo qual a RRO ocorre não é completamente compreendido. Brenet *et al.* [86] relatou a reação eletroquímica de alguns óxidos mistos de Mn, e propôs que a presença de átomos de H^+ e grupos OH^- são responsáveis pela sua atividade eletroquímica. Também foi proposto que a redução eletroquímica do O_2 ocorre através da oxidação de Mn (III), ciclicamente, produzido por redução de Mn (IV).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar, avaliar e caracterizar eletrocatalisadores a base de MnO_2 e Pt para reação de redução de oxigênio na presença e ausência de metanol, considerando o mecanismo reacional a influência da formação dos cristalitos em decorrência dos métodos de sínteses utilizados e desse modo caracterizar e avaliar sua atividade eletrocatalítica e sua eficiência em relação a inibição do efeito de cruzamento de metanol.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar os eletrodos a base de platina e manganês
- Caracterizar as propriedades eletroquímicas da superfície do eletrodo
- Avaliar as propriedades dos eletrodos e seu desempenho em eletrólitos alcalinos
- Realizar o estudo das reações de oxidação e redução na superfície do eletrodo

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Limpeza de vidrarias

Antes da realização dos experimentos, as vidrarias foram lavadas com detergente neutro específico para lavagem de vidrarias, enxaguadas com água corrente e imersas em uma solução alcalina de permanganato de potássio ($\text{KOH } 0,05 \text{ mol L}^{-1} + 1,5\text{g KMnO}_4$), por 24 horas. Em seguida, foram lavadas com solução de limpeza de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 4v/3v e com água purificada.

3.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados nos experimentos realizados foram os listados de acordo com o descrito na Tabela 1.

Tabela 1. Relação de equipamentos utilizados nos experimentos

EQUIPAMENTO	MARCA	MODELO
Potenciostato	Bioanalytical System [®]	CV-50W
Purificador de água	Human [®]	Up 900
Banho ultrassom	Unique [®]	USC-1400
Bomba a vácuo	Tecnal [®]	TE-0581
Balança	Kern [®]	410
Forno tubular	EDG [®]	FT - HI
Sistema de rotação	Pine Instrumentes Company [®]	AFASR
Espectroscópio de Energia Dispersiva	Link Analytical	Isis System Series 200
Difratômetro de Raios X	RIGAKU	ULTIMA IV
Microscópio eletrônico de transmissão	JEOL	1200

3.3 Soluções e reagentes

As soluções foram preparadas com água purificada e reagentes de grau analítico (Tabela 2).

Tabela 2. Dados sobre os reagentes utilizados

REAGENTE	FÓRMULA	MARCA	CÓDIGO
Ácido hexacloroplatínico hexahidratado	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich [®]	206083
Nitrato de manganês tetra hidratado	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Merck [®]	28342980
Ácido nítrico	HNO_3	Isofar	28080010
Hidróxido de potássio	KOH	Merck [®]	28152000
Metanol	CH_3OH	Merck [®]	29051100
Solução de Náfion [®] 5%	-	Sigma-Aldrich [®]	70160
Permanganato de potássio	$KMnO_4$	Merck [®]	1050821000
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	Merck [®]	28070010
Peróxido de hidrogênio	H_2O_2	Isofar	28470000

3.4 Pré-tratamento do carbono Vulcan[®] XC72

Pesou-se 1,0 g de carbono Vulcan[®] XC-72 (Cabot Corporation, Boston, Estados Unidos) e transferiu-se para um balão de fundo redondo de 250 mL. Em seguida, adicionou-se 250 mL de uma solução de ácido nítrico 5,0 mol L⁻¹. A suspensão formada foi homogeneizada em ultrassom durante 20 minutos e mantida sob refluxo durante 5 horas a uma temperatura de 80 °C. Em seguida, a solução foi filtrada em filtro de celulose, sob vácuo, e o carbono Vulcan[®] XC-72 lavado com água até o valor do pH da água residual atingir um valor próximo do registrado para a água deionizada antes da lavagem. Para secagem, o carbono Vulcan XC-72 tratado foi colocado em uma estufa 60 °C, durante 24 horas, e posteriormente pulverizado estocado.

3.5 Síntese dos catalisadores

3.5.1 Síntese do catalisador Pt/C (20 %)

Vulcan[®] XC-72 (“pó catalisado”) foi o de redução por álcool [87,88]. Inicialmente, 160 mg do carbono Vulcan XC-72 pré-tratado foram adicionados a um balão de fundo redondo com duas bocas. Em seguida, uma quantidade $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi adicionada para que a obtenção de um pó catalisado com massa total de 200 mg sendo 20% em massa do metal. Posteriormente, adicionou-se 100 mL de uma solução água/etilenoglicol (1v/3v). Essa mistura foi colocada em um banho de ultrassom por 20 minutos e submetido a um refluxo durante 2 horas sob uma temperatura de 80 °C. Em seguida, foi realizada a etapa de filtração e lavagens com água purificada até o valor de pH do filtrado permanecer próximo ao da água purificada. O catalisador Pt/C resultante foi colocado em uma placa de Petri para secagem em estufa a uma temperatura de aproximadamente 60 °C, durante 24 horas.

3.5.2 Síntese do catalisador MnO_2/C 30%

O método utilizado para a síntese do catalisador MnO_2/C 30% foi o de impregnação e decomposição térmica [88]. Inicialmente, 140 mg de Vulcan XC-72 tratado foram colocados em um béquer contendo uma solução com o sal precursor de manganês para que a obtenção de 200 mg de pó catalisado contendo 30% em massa de óxido de manganês. Logo após, adicionaram-se 50 ml de água para a formação de uma suspensão, que foi mantida num sistema de ultrassom durante 20 minutos. A suspensão foi aquecida sob agitação até a evaporação da água e em seguida, mantida em estufa a 60 °C durante 24 horas para secagem completa. Para a obtenção do catalisador MnO_2/C 30%, o pó resultante foi submetido sequencialmente aos seguintes tratamentos térmicos: 1) a 175 °C por 30 minutos; 2) a 208 °C por 60 minutos e finalmente 3) a 220 °C por 60 minutos para que fosse obtido o $\epsilon\text{-MnO}_2$.

3.5.3 Síntese dos catalisadores $\text{Pt}(\text{MnO}_2/\text{C})$ 30% e $\text{MnO}_2(\text{Pt}/\text{C})$ 30%

O método de síntese do catalisador $\text{Pt}(\text{MnO}_2/\text{C})$ foi o de decomposição térmica para formação do MnO_2 [93], seguido do método de redução por álcool para redução da Pt [93-96]. As massas de platina e de óxido de manganês foram calculadas de modo que, ao final da síntese, fosse obtido uma massa total de metal/óxido de 30 % sendo 15% Pt e 15% MnO_2 .

Este procedimento também foi utilizado na síntese do catalisador $\text{MnO}_2(\text{Pt}/\text{C})$ mas numa sequência inversa, ou seja, na primeira etapa foi utilizado o método de redução por álcool para redução da Pt, em seguida pela decomposição térmica para formação de MnO_2 .

3.5.4 Síntese do catalisador de Pt- MnO_2/C 30%

Nessa síntese os sais precursores dos metais foram adicionados simultaneamente a um balão de 250 mL contendo a massa de carbono (Vulcan XC-72) e aplicado o método de redução por álcool e em seguida o método de decomposição térmica a massa resultante desse processo foi pulverizada e estocada.

3.6 Caracterizaçãodos Catalisadores por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

As composições atômicas dos catalisadores à base de Pt e de MnO_2 contendo 30% em massa da relação metal-óxido/C foram estimadas a partir de análises realizadas no Instituto de Química da São Carlos (IQSC) da Universidade de São Paulo (USP), num microscópio eletrônico de transmissão JEOL 2010, acoplado com um espectrômetro de energia dispersiva de raios X, as análises foram realizadas em uma área amostral de 10 mm^2 .

3.7 Caracterização por Difractometria de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi utilizada para caracterizar os catalisadores Pt/C, MnO_2/C e os compósitos à base de Pt e MnO_2 com o intuito de determinar a estrutura cristalina e estimar o tamanho médio dos cristais. As medidas também foram realizadas no IQSC-USP em um difratômetro de raios X RIGAKU modelo ULTIMA IV, com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54060 \text{ nm}$), gerada a 40 kV e 40 mA, velocidade de varredura 3° min^{-1} para valores de 2θ entre 20 e 100° . O diâmetro médio dos cristais de metal foi estimado a partir dos difratogramas das amostras dos catalisadores suportados, com o auxílio da equação de Scherrer:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equação 1.}$$

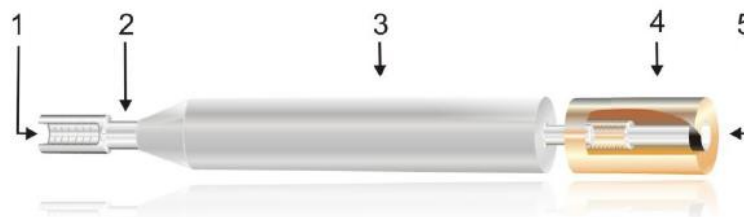
onde, d é o diâmetro médio dos cristais na direção do plano de difração; K a constante de proporcionalidade; λ o comprimento de onda da radiação Cu $K\alpha$; θ o ângulo de difração em radianos β medida da largura na metade da altura do pico de difração.

3.8 Célula eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada na realização das medidas eletroquímicas foi confeccionada em vidro pyrex[®], tendo os seguintes compartimentos: 1) compartimento maior destinado aos eletrodos auxiliar e de trabalho, e 2) compartimento menor do eletrodo de referência. Estes compartimentos eram conectados por meio de um capilar do tipo Luggin, para minimizar possíveis quedas ôhmicas entre o eletrodo de trabalho e o de referência.

3.9 Eletrodos

Neste trabalho foram utilizados três eletrodos, sendo um eletrodo de platina como auxiliar, um eletrodo de mercúrio/óxido mercurioso (Hg-HgO) como referência e como eletrodo de trabalho, carbono vítreo modificado com os catalisadores (Figura 3). Antes de cada experimento, o eletrodo de carbono vítreo foi polido com uma suspensão aquosa de alumina 0,05 μm , lavado e sonicado com água purificada.



- 1 – Rosca de encaixe para conectar o eletrodo ao potenciostato;
- 2 – Haste de aço inox;
- 3 – Revestimento em Teflon[®]
- 4 – Revestimento do eletrodo em resina epóxi;
- 5 – Eletrodo de carbono vítreo (CV)

Figura 3. Eletrodo de carbono vítreo usado como suporte para os catalisadores nas medidas eletroquímicas.

Os electrocatalisadores à base de platina e óxido de manganês foram ancorados sobre o electrodo de carbono vítreo de acordo com as seguintes etapas: 1) preparação de uma suspensão (2,0 mg/mL) contendo 5 mg do pó catalisado; 1,0 mL de metanol e 0,1 mL de Nafion[®] 5% em 1,4 mL de água purificada; 2) transferência de 20 µL da suspensão sobre a superfície do electrodo de carbono vítreo; e 3) evaporação do solvente em um dessecador sob vácuo durante 20 minutos.

As medidas electroquímicas foram realizadas em soluções aquosas KOH 1,0 mol L⁻¹. Para a realização das medidas de voltametria cíclica em soluções desaeradas, o eletrólito era previamente saturado com gás nitrogênio (White Martins, grau analítico 5.0) durante 15 minutos.

As curvas de polarização de estado estacionário da redução de oxigênio foram registradas sob diferentes velocidades de rotação do electrodo, no intervalo de potencial 0,2 a 0,8 V, a uma velocidade de varredura do potencial de 5,0 mV s⁻¹, após prévia saturação do eletrólito com oxigênio (White Martins, grau analítico 3.0) durante 15 minutos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização física dos catalisadores

4.1.1 Caracterização por Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A composição dos eletrocatalisadores sintetizados, foram determinados por análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDX), de acordo mostra a tabela 3. Os resultados obtidos para os catalisadores Pt/C, MnO₂/C (A) e MnO₂(Pt/C) apresentaram composição mais próxima da nominal.

Tabela 3. Composição dos catalisadores

Catalisador	Composição Nominal%		Composição por EDX %	
	Pt	MnO ₂	Pt	MnO ₂
Pt/C	20	-	15	-
MnO ₂ /C (B1)	-	30	-	25
MnO ₂ /C (B2)	-	30	-	23,2
MnO ₂ /C (A)	-	30	-	30,8
Pt-MnO ₂ /C	15	15	14,8	6,5
Pt(MnO ₂ /C)	15	15	17,5	5,4
MnO ₂ (Pt/C)	15	15	13	20

Os catalisadores Pt-MnO₂/C e Pt(MnO₂/C) apresentaram uma grande perda em relação a massa de MnO₂ isso ocorreu devido o processo de filtragem em que os dois catalisadores são submetidos, sendo que para o catalisador de Pt-MnO₂/C e eliminado o íon Mn⁺² proveniente do sal precursor de Mn(NO₃).4H₂O que ainda não tinha sido submetido a decomposição térmica, no catalisador de Pt(MnO₂/C) a perda é de MnO₂ devido o catalisador já ter passado pela decomposição térmica no momento em que é feita a redução por álcool.

4.1.2 Caracterização por Difractometria de Raios X (DRX)

A Figura 4 mostra os difratogramas de raios X (DRX) dos catalisadores de MnO₂/C (A, B1 e B2), sendo que MnO₂/C (B1) e MnO₂/C (B2) são reagentes comerciais com a diferença de que o catalisador MnO₂/C (B2) foi submetido ao tratamento térmico e MnO₂/C

(B1) apenas foi impregnado em carbono. Os dados de difratometria de Raios X foram interpretados com auxílio do *software MATCH! (Phase Identification from Powder Diffraction – Version 2)*, de acordo com os resultados obtidos, observa-se que MnO₂/C B1 e B2 não apresentaram diferenças significativas nos respectivos picos de difração, no entanto MnO₂/C (A) apresentou outros picos além dos característico para MnO₂ comercial. Estes picos podem ser atribuídos a presença de outras fases do dióxido de manganês sendo as fases majoritárias a hexagonal ϵ -MnO₂, tetragonal α -MnO₂ e tetragonal β -MnO₂, tendo como referência a base de dados *Diffraction Standards (JCPDS)* [88].

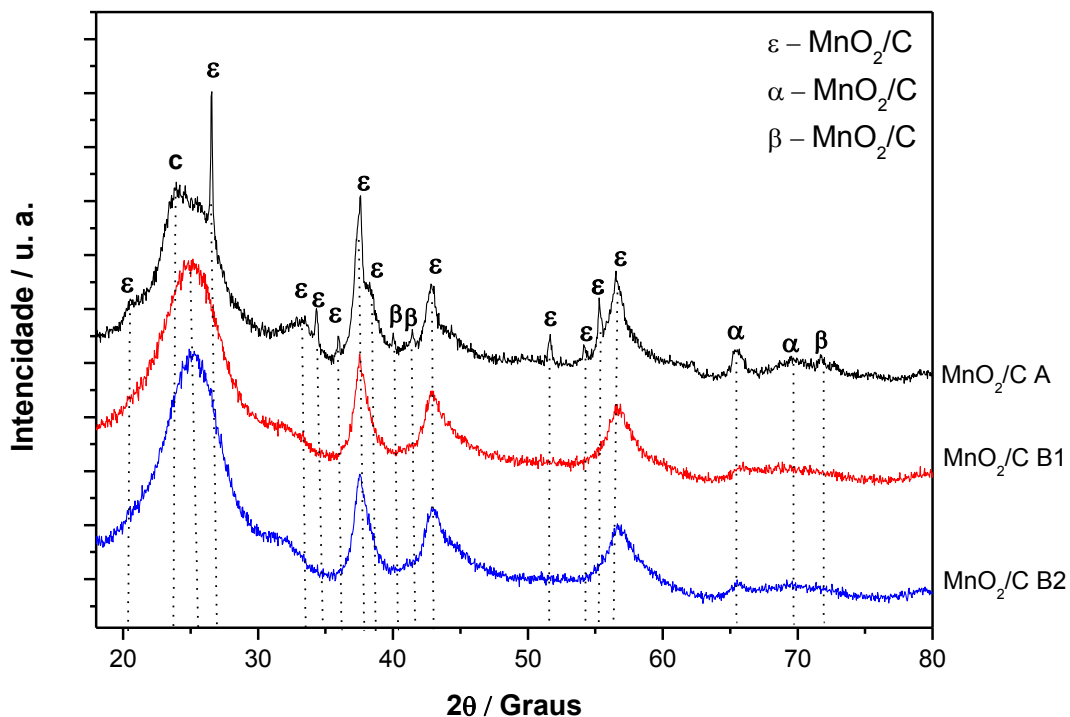


Figura 4. Difratometria de raios X para MnO₂/C (A), MnO₂/C (B1) e MnO₂/C (B2).

De acordo com Kim e colaboradores [85] o pico de difração em $2\theta = 26,5^\circ$ da Figura 4 corresponde a estruturas em forma de grãos constituído principalmente por ramsdellite ϵ -MnO₂ como também pode ser visto na imagen da Figura 6. O pico é característico de cristalitos, com dimensões relativamente grande e fortemente orientados, esses grãos são formados por pilhas de cristalitos de 15 nm de espessura formando estruturas maiores de em média 0,1 a 0,2 μm com textura em forma de fibras.

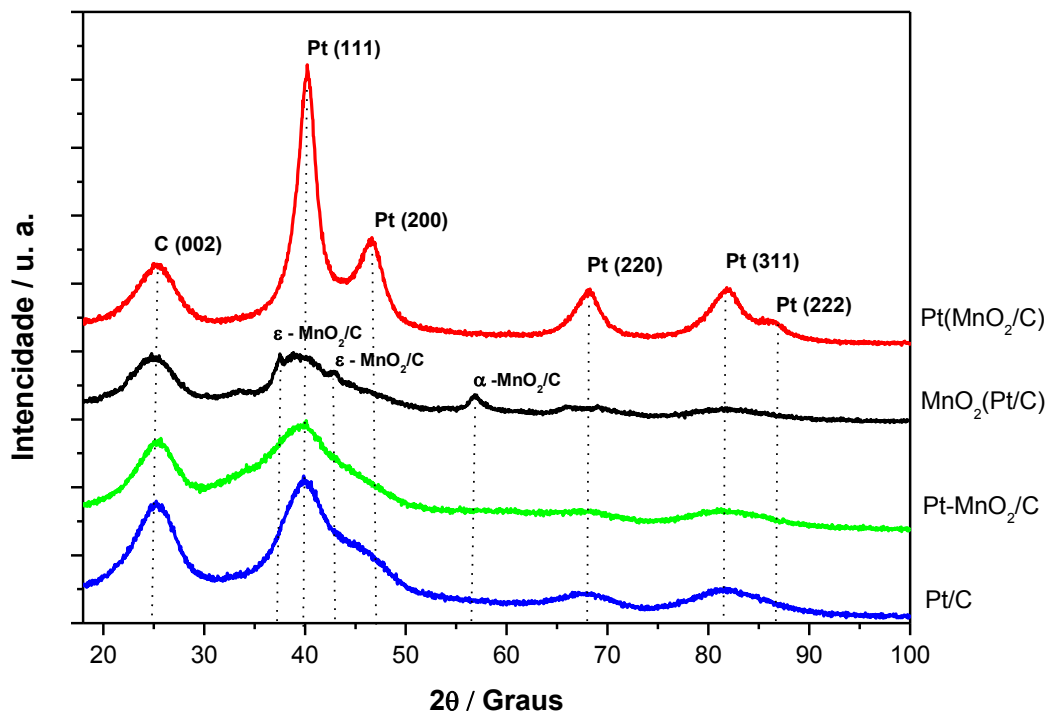


Figura 5. Difractometria de raios X para Pt(MnO₂/C), MnO₂(Pt/C), Pt-MnO₂/C e Pt/C.

Na tabela 4 estão os resultados referentes as características cristalográficas e estruturais dos materiais. O catalisador Pt/C apresentou os cristais com uma média de tamanho de 1,9 nm, e MnO₂/C (A) com tamanho da ordem de 11,8 nm e com estrutura majoritária hexagonal correspondente a fase ε-MnO₂.

Tabela 4. Parâmetros cristalográficos

Catalisador	Tam. Cristalito (nm)	Estrutura
MnO ₂ /C (A)	11,8	Hexagonal
MnO ₂ /C (B1)	5,3	Monoclínico
MnO ₂ /C (B2)	5,5	Monoclínico
Pt/C	1,9	Cubica
Pt(MnO ₂ /C)	3,7	Cubica
MnO ₂ (Pt/C)	4,6	Cubica
Pt-MnO ₂ /C	3,3	Cubica

O catalisador $\text{MnO}_2(\text{Pt}/\text{C})$ apresentou cristais de tamanho da ordem de 4,6 nm sendo que na Figura 5 referente a análise de DRX do $\text{MnO}_2(\text{Pt}/\text{C})$ é possível identificar picos suaves correspondentes a fase $\epsilon\text{-MnO}_2$. Os catalisadores MnO_2/C (B1 e B2) apresentam tamanho de cristais de valores próximos, entorno de 5,0 nm e estruturas monoclinicas [89].

4.1.3 Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A Figura 6 mostra as imagens de MET para o catalisador MnO_2/C (A) 30%, de acordo com a imagem foi observado a formação de uma estrutura relativamente grande com diâmetro médio de $2,2 \mu\text{m} \pm 0,3$ possivelmente trata-se da formação de ramsdellite pela aglomeração de partículas menores de MnO_2 , essas formações não foram observada com regularidade em todas as imagens obtidas para o catalisador de MnO_2/C (A).

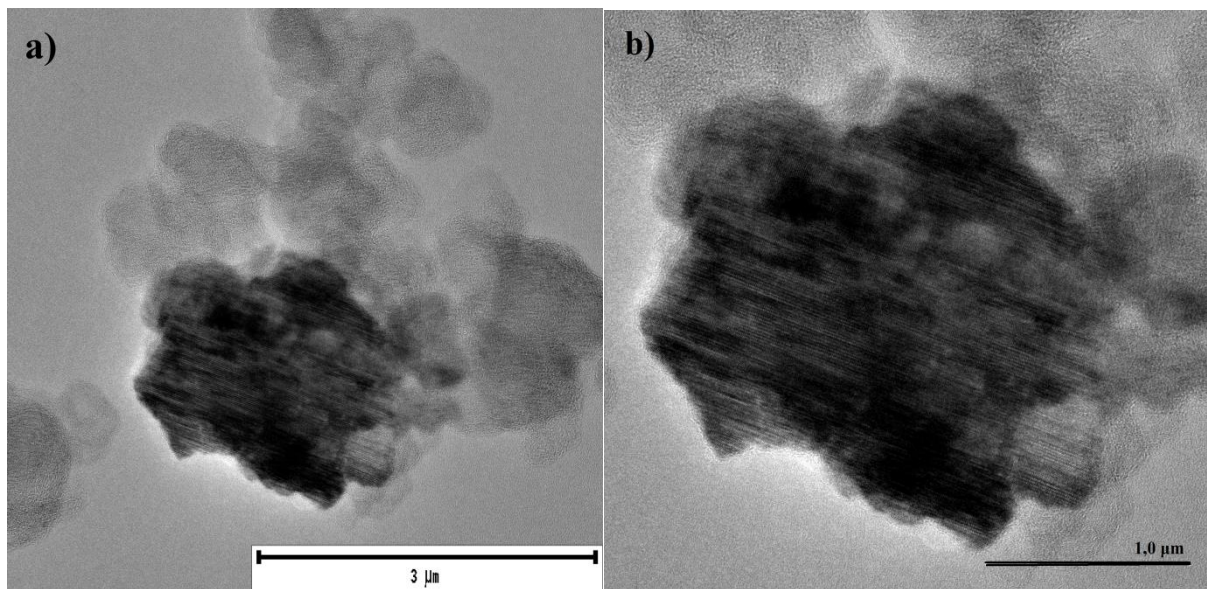


Figura 6. (a) Imagem da MET da amostra MnO_2/C (A) 30% na escala de $3,0 \mu\text{m}$, (b) Imagem da MET da amostra MnO_2/C (A) na escala de $1,0 \mu\text{m}$

As amostras de Pt/C e $\text{MnO}_2(\text{Pt}/\text{C})$ também foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Com aplicação da técnica foi possível fazer um gráfico com a distribuição média dos tamanhos e informações a respeito da homogeneidade e organização das partículas.

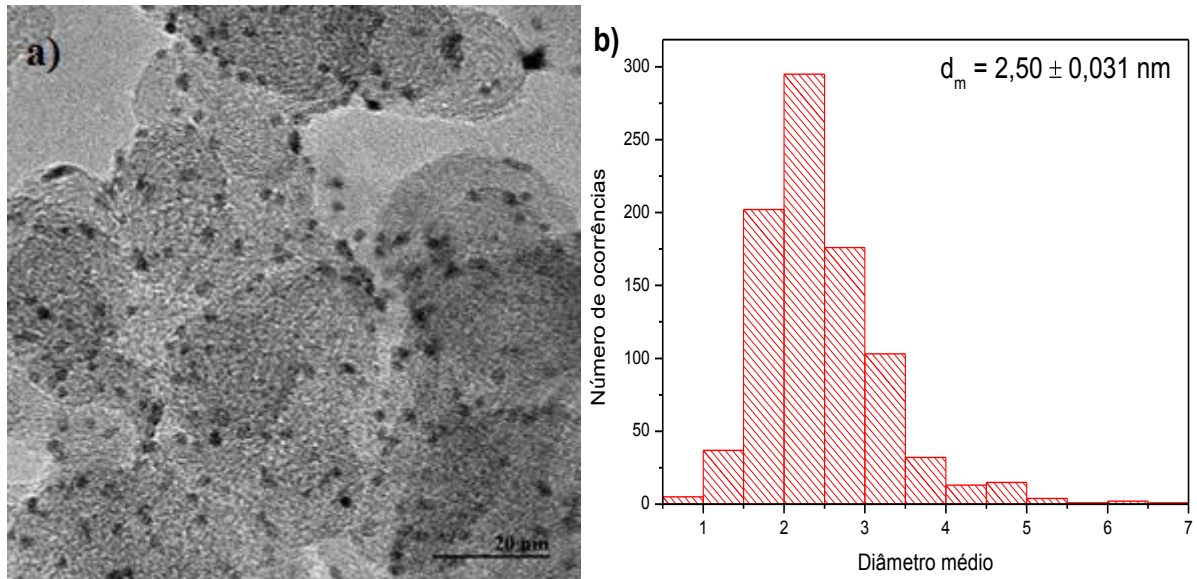


Figura 7. (a) Imagem da MET da amostra Pt/C, (b) Distribuição de tamanho das nanopartículas de Pt/C.

A Figura 7a mostra que as partículas de Pt/C estão distribuídas de forma homogênea, na maioria dos casos apresentam um formato esférico. A Figura 7b mostra a distribuição normal das partículas e de acordo com os dados estatísticos gerados a partir da contagem individual de cerca de 700 partículas realizadas com o auxílio do *software Fiji*. Dessa forma foi possível inferir que o diâmetro médio das partículas são de 2,5 nm, sendo que o diâmetro da maioria das partículas encontram-se no intervalo de 1,5 a 3,5 nm.

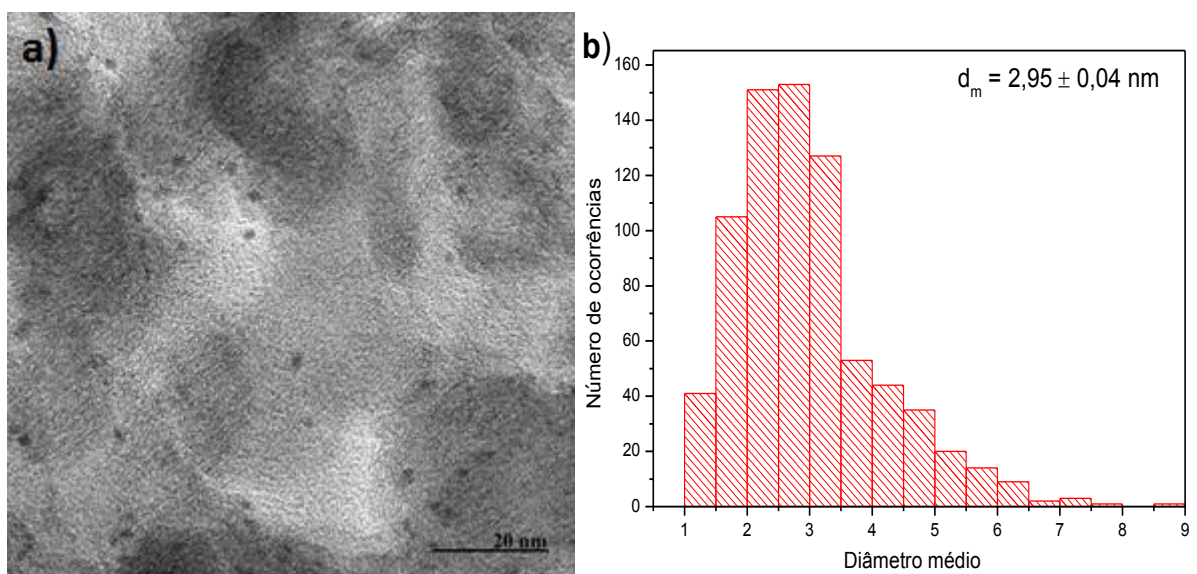


Figura 8. (a) Imagem da MET da amostra $\text{MnO}_2(\text{Pt/C})$, (b) Distribuição de tamanho das nanopartículas de $\text{MnO}_2(\text{Pt/C})$.

A Figura 8a mostra a imagem de MET do catalisador de $\text{MnO}_2(\text{Pt}/\text{C})$ sendo possível visualizar que as nanopartículas encontram-se distribuídas de forma uniforme e homogênea sobre o suporte de carbono apresentando ainda, na maioria dos casos formato esférico. De acordo com os dados estatísticos gerados a partir da contagem individual de aproximadamente 700 partículas, como pode ser observado no histograma da Figura 8b, foi possível inferir que o diâmetro médio das partículas é 2,95 nm, sendo que a maioria das partículas encontram-se no intervalo de diâmetro de 1,5 a 4,0 nm.

4.2 Caracterização eletroquímica dos catalisadores

4.2.1 Caracterização voltamétrica carbono Vulcan XC-72 ($\sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$)

O carbono vulcan XC-72 foi previamente submetido a um tratamento térmico e ácido para quebra das ligações C-C com intuito de facilitar a aderência de espécies químicas em sua superfície e permitir o livre trânsito de íons entre as camadas de carbono.

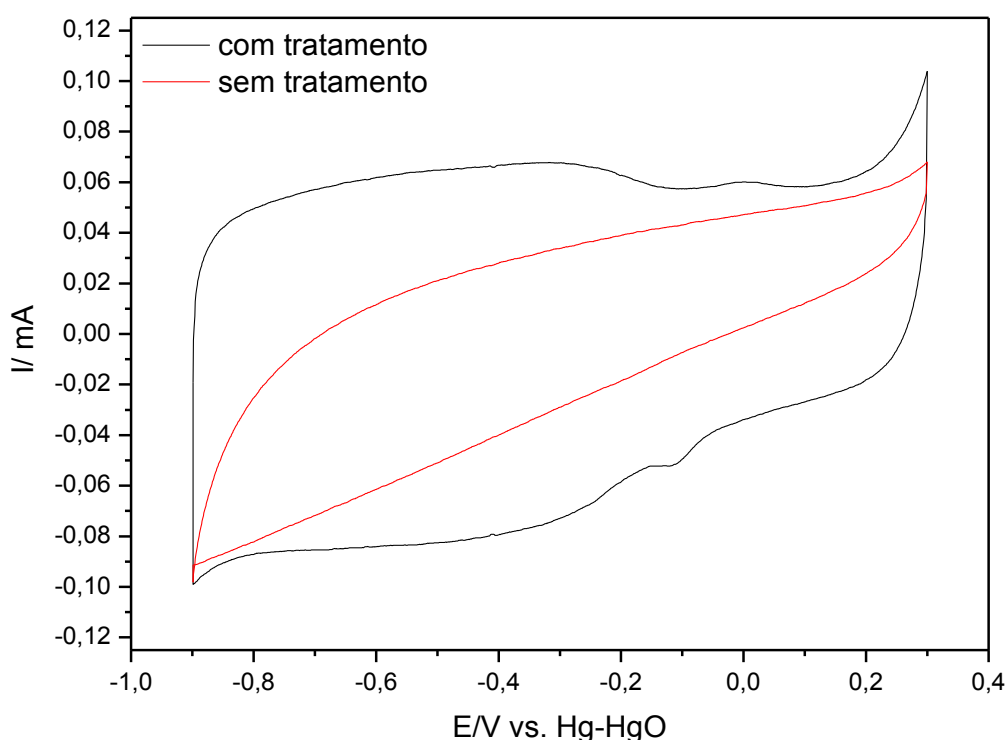


Figura 9. Voltamogramas cíclico para carbono Vulcan XC-72 com/sem tratamento em solução de $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Em seguida foi realizada a caracterização voltametria cíclica do carbono vulcan XC-72 com/sem tratamento térmico na presença de solução concentrada de ácido nítrico como mostra a Figura 9, o voltamograma mostra que o carbono vulcan submetido ao pré-tratamento

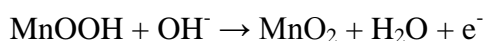
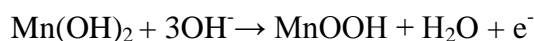
apresentou um aumento das correntes capacitivas, evidenciando o aumento da área ativa do carbono (Vulcan XC-72). Dessa forma constatou-se que o carbono Vulcan encontrava-se funcionalizado, permitindo com isso o livre acesso dos íons responsáveis pelo transporte de carga entre as camadas de carbono, essas características favorecem a deposição homogênea dos metais sobre o carbono possibilitando um aumento na ação catalítica dos materiais.

4.2.3 Caracterização voltamétrica para MnO₂/C (A) 30%, MnO₂/C (B1) 30% s/ tratamento térmico e MnO₂/C (B2) 30% c/ tratamento térmico

Para comparar o voltamograma do óxido de manganês sintetizado foi feito o estudo voltamétrico do dióxido de manganês comercial, o primeiro caso (MnO₂/C (B1)) foi utilizado o reagente puro sem nenhum tipo de pré-tratamento e o segundo caso (MnO₂/C (B1)) foi utilizado o reagente que foi submetido ao tratamento térmico nas mesmas condições de síntese utilizadas para o óxido de manganês (MnO₂ (A)) sintetizado a partir do sal precursor de Mn(NO₃)₂·4H₂O. Dessa forma foi feita a análise dos voltamogramas para tentar identificar possíveis diferenças que possam ter ocorrido na síntese e também fazer um estudo sobre o efeito do tratamento térmico na síntese dos óxidos de manganês.

Como mostra a Figura 10b o perfil voltamétrico do MnO₂ (B1) comercial apresentou os mesmo picos que o catalisador de MnO₂ (A) sintetizado. No entanto, o voltamograma apresentou menor eletroatividade que o MnO₂ (A) e picos mais suaves, sendo que para os dois casos tem-se a ocorrência dos mesmos fenômenos reacionais. Ou seja, assim como para MnO₂ (A), ocorreu a conversão de Mn(OH)₂ a MnOOH ou Mn₂O₃ pico (1) e a transformação de espécies de Mn(III), em MnO₂ pico (2).

Dessa forma pode-se observar que o MnO₂ (A) sintetizado a partir do Mn(NO₃)₂ · 4H₂O apresentou maior área ativa e no intervalo de potencial compreendido entre 0,2 e -05 V vs Hg-HgO. Considerando ainda que MnO₂ (A) apresentou os picos (1) e (2) que correspondem consecutivamente aos processos redox, Mn^{II}/Mn^{III} e Mn^{III}/Mn^{IV} e estão relacionado a formação de Mn(OH)₂ e com conversão de Mn(OH)₂ a MnOOH ou Mn₂O₃ pico (1) e a transformação de espécies de Mn(III), em MnO₂ pico (2), seguindo as reações:



Ou a oxidação para Mn₂O₃, ocorrendo em menor extensão:

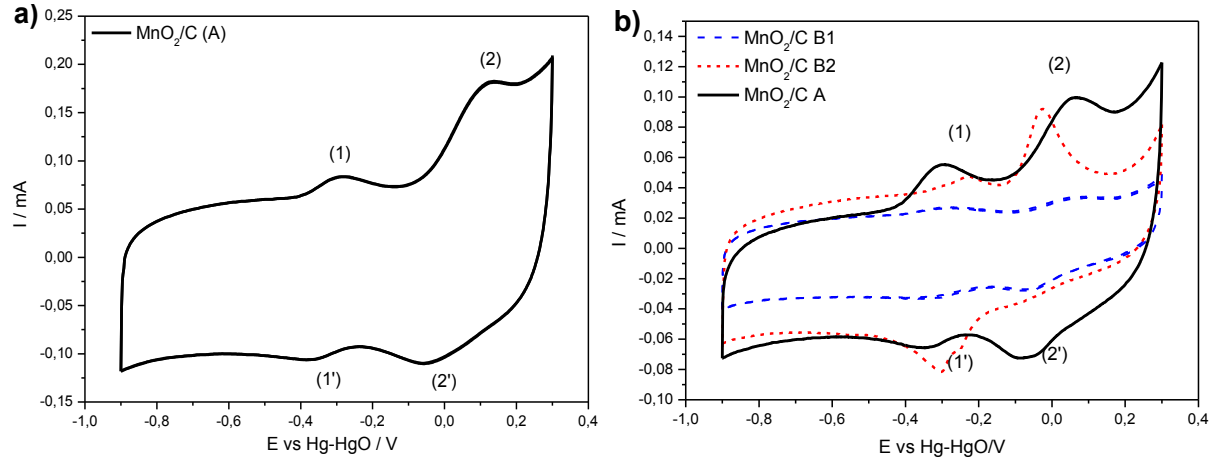
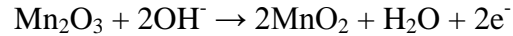
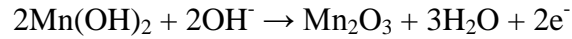
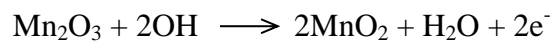


Figura 10. Voltamograma cíclico para os dióxido de manganês: a) MnO_2/C (A) 30%, b) MnO_2/C (A) 30%, MnO_2/C (B1) 30% e MnO_2/C (B2) 30%, em solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Segundo Lima *et al.* [89], no potencial de $-0,7 \text{ V vs. Hg-HgO}$ o voltamograma cíclico não apresenta estritamente a espécie MnO_2 , devido a desvios de estequiometria, que contém formação de íons manganês de menor valência, em paralelo ao íon dominante de maior valência Mn (IV) . Dessa forma ele afirma que nos potenciais inferiores ao pico de redução $-0,5 \text{ V}$ tem-se uma mistura de MnO e Mn_2O_3 e no pico de oxidação que se inicia aproximadamente a $-0,4 \text{ V vs. Hg-HgO}$, pico (1), tem-se MnO e a conversão de Mn_2O_3 para MnO_2 , segundo as reações:



O comportamento do MnO_2 B1 está relacionada a não aplicação do tratamento térmico, que no caso do MnO_2 (A) o tratamento térmico modificou a estrutura dos cristalitos.

O voltamograma do MnO_2 (B2) que foi submetido ao mesmo tratamento térmico utilizado para síntese do MnO_2 (A) mostra dois picos no intervalo de potencial de $-0,3$ e $-0,2 \text{ V vs. Hg-HgO}$. O primeiro pico mais suave no potencial de $-0,2 \text{ V}$ corresponde a oxidação do $\text{Mn}(\text{OH})_2$ a MnOOH , porém esse processo ocorre em menor extensão como pode ser

observado pela menor intensidade do pico, no potencial próximo a 0,1 V vs. Hg-HgO, pico de maior intensidade, ocorre a interconversão do MnOOH a MnO₂.

Duas hipóteses foram formuladas para explicar o comportamento mais eletroativo do MnO₂ que foram submetidos ao tratamento térmico:

1-Acredita-se que o tratamento térmico causa uma modificação em MnO₂ e consequentemente também influencia na morfologia dos cristalitos, fatos que tornam o óxido mais eletroativo.

2- O tratamento térmico pode causar a quebra de ligações C-C do carbono Vulcan XC-72 que é utilizado como material suporte para os catalisadores, tornando o suporte de carbono (Vulcan XC-72) susceptível a passagem de cargas, facilitando o trânsito de íons em sua superfície até os sítios ativos. Pode-se ainda considerar que os dois fenômenos ocorram simultaneamente.

Segundo Valim *et al.* [69], há diferenças nas cinéticas de redução do MnO₂ que podem ser claramente notados, e isso é uma consequência direta de suas estruturas cristalográficas. A redução MnO₂, exceto no caso de β -MnO₂, é um processo do estado sólido chamado inserção que ocorre em fase homogênea para o qual a cinética é determinada pela disponibilidade local da taxa de difusão de prótons na estrutura. O processo de inserção de prótons em MnO₂ provavelmente ocorre nos sítios tetraédricos de suas camadas oxigenadas, estruturadas em hexágonos fechados.

As variedades como ϵ -MnO₂ e γ -MnO₂, possui uma estrutura altamente distorcida formado pelo intercrescimento de blocos de pirolusita, ramsdellite e microtwinning. Esta desordem estrutural induzida pelos microtwinning ocorre nas estruturas tetraédricas facilita a difusão de prótons para a rede de dióxido de manganês [55,69]. Por outro lado, a estrutura α -MnO₂ tem uma menor quantidade de estruturas tetraédricas porque algumas das camadas de oxigênio da sua estrutura são incompletas [56]. Portanto, ϵ -MnO₂ torna-se a estrutura mais favorável para a inserção dos prótons e o resultado apresentado na Figura 10 está de acordo com este fenômeno.

A Figura 11a mostra o teste de estabilidade do MnO₂/C (A) sob as condições de uma curva de polarização realizado para a RRO em dois intervalos distintos. A curva mostra que no intervalo menor (-0,1 a 0,3 V) a RRO ocorreu de forma uniforme sem nenhum tipo de alteração na região de adsorção de oxigênio (0,025 a 0,3 V vs. Hg-HgO) e na região em que a reação RRO ocorre sob o controle misto cinético e difusional, também se manteve uniforme e linear até a última varredura. No outro intervalo (-0,8 a 0,2V vs. Hg-HgO) foi possível observar que a região em que a RRO ocorre sobre o controle misto apresentou uma pequena

diminuição na atividade, se deslocando para sobrepotenciais mais negativos, isso ocorreu devido a formação de óxidos de manganês menos ativos, possivelmente Mn_2O_3 , que ocorre em potenciais menores que $-0,4 \text{ V vs. Hg-HgO}$ e quando a curva se inicia novamente parte do Mn_2O_3 não é reduzido a MnO_2 . No entanto esse processo não influenciou na corrente limite difusional que se manteve uniforme.

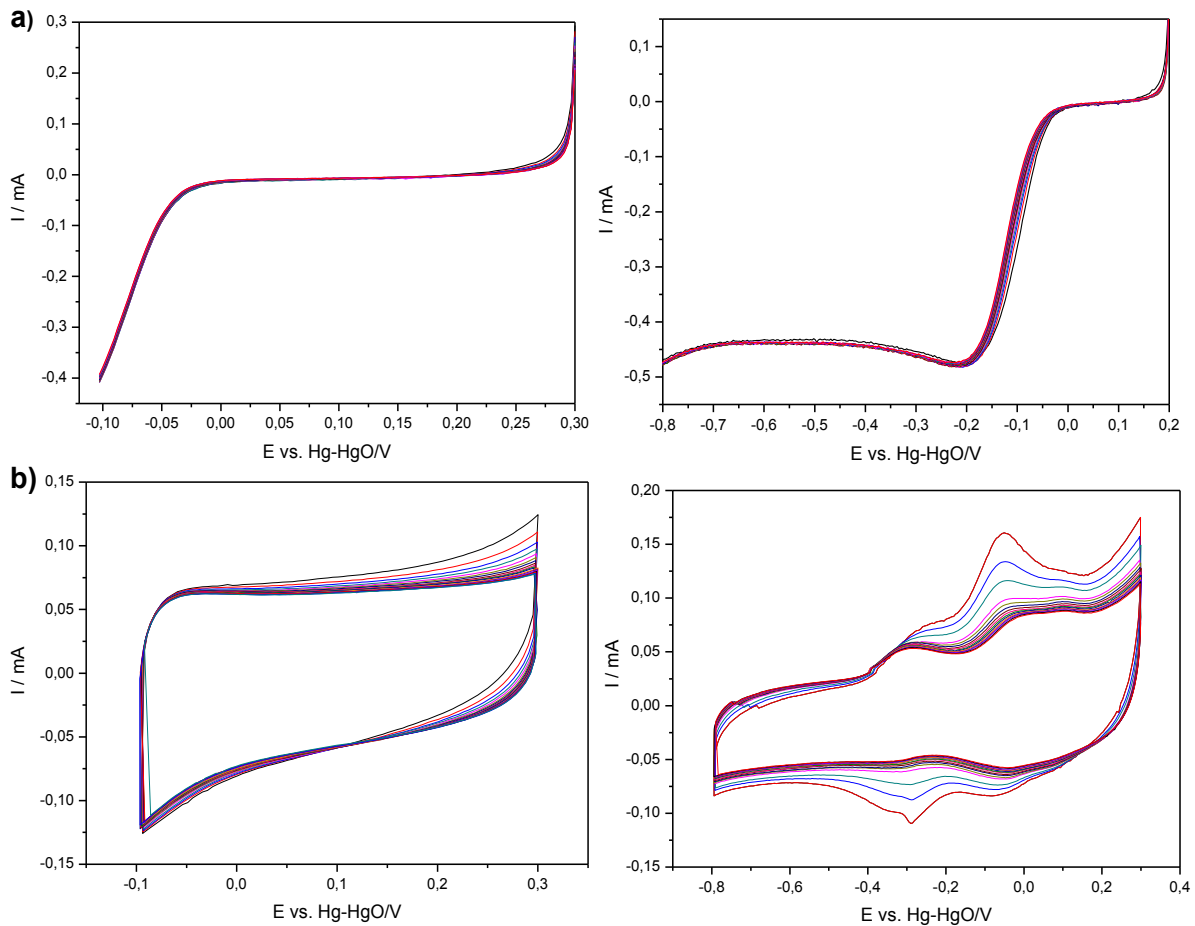


Figura 11. a) Curvas de polarização para MnO_2/C (A) 30 % no intervalo de $-0,1$ a $0,3 \text{ V}$ e $-0,8$ a $0,2 \text{ V vs. Hg-HgO}$, 20 varreduras, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ b) Voltamograma de cíclico para MnO_2/C (A) 30 % no intervalo de $-0,1$ a $0,3 \text{ V}$ e $-0,8$ a $0,3 \text{ V vs. Hg-HgO}$, 20 varreduras, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 11b mostra teste de estabilidade para o catalisador de MnO_2/C (A) sob as condições de um voltamograma cíclico realizado em intervalos de potenciais distintos, no intervalo menor ($-0,1$ a $0,3 \text{ V vs. Hg-HgO}$) não foi possível observar os fenômenos reacionais de superfície, no segundo caso pode-se observar as reações de superfície, sendo que nos primeiros voltamogramas os picos se apresentam com maior intensidade, isso ocorre devido as camadas catalíticas não estarem totalmente hidratada e também há a formação de Mn_3O_4 e/ou Mn_2O_3 que faz com que ocorra uma pequena queda na atividade catalítica.

4.2.4 Caracterização voltamétrica dos catalisadores de Pt/C 20%; Pt-MnO₂/C 30%; Pt(MnO₂/C) 30% e MnO₂(Pt/C) 30%

A Figura 12a mostra o perfil voltamétrico para Pt, estando de acordo com o esperado o perfil apresenta características de adsorção-dessorção de hidrogênio entre os potenciais de -0,8 a -0,5 V vs. Hg-HgO pico (1), uma região de dupla camada onde o eletrodo comporta-se como idealmente polarizado apresentando apenas correntes capacitivas e entre os potenciais de -0,3 a -0,0 V vs. Hg-HgO observou-se uma região que caracteriza a formação e redução de óxidos. Essa região do voltamograma da platina correspondente ao processo de oxidação da platina seguido da dissociação da água e adsorção de espécies oxigenadas sobre o eletrodo pico (2) [57,58].

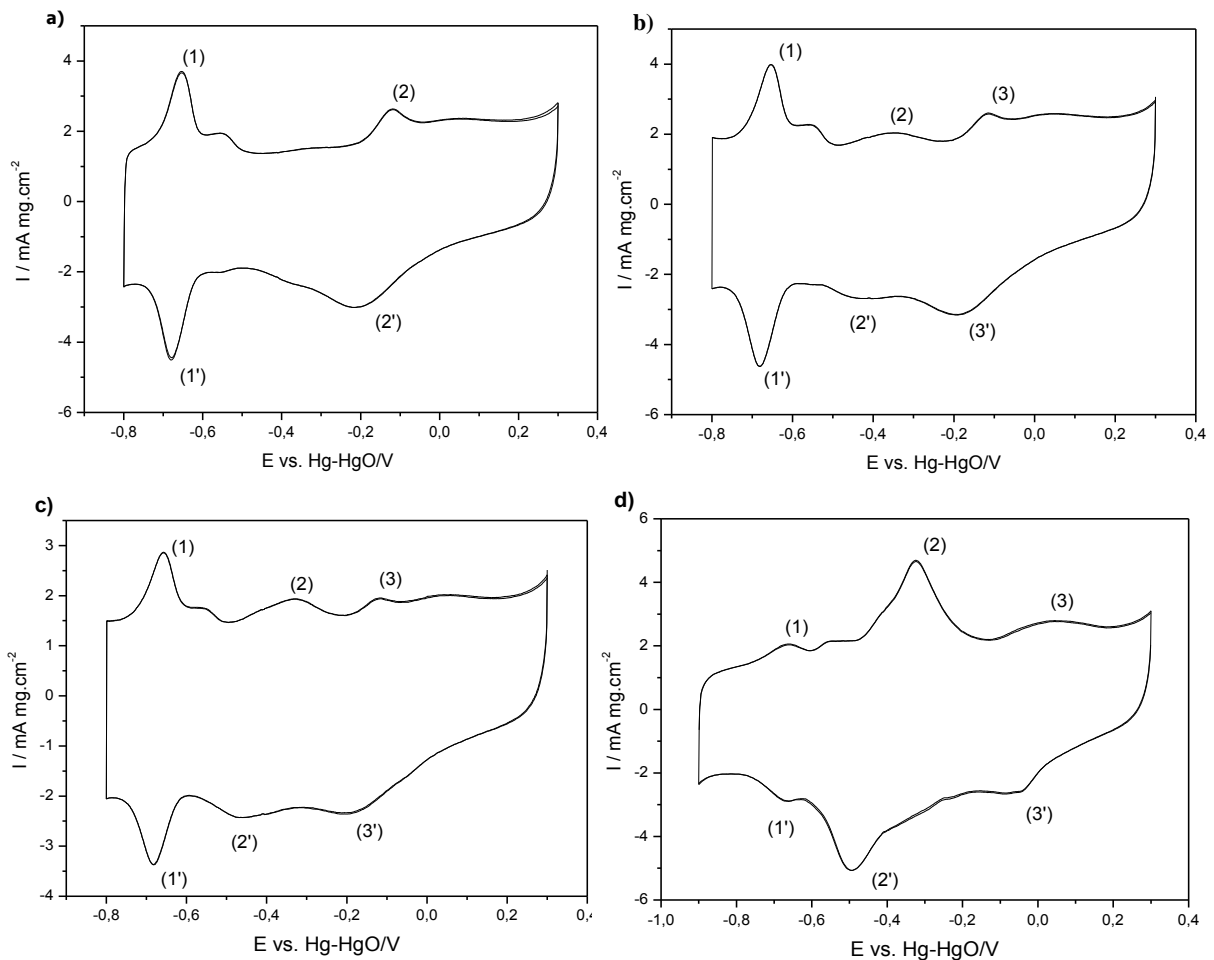


Figura 12. Voltamograma cíclico para a) Pt/C 20%; b) Pt-MnO₂/C; 30% c) Pt(MnO₂/C) e d) MnO₂(Pt/C), em solução de KOH 1,0 mol L⁻¹, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A Figura 12b mostra o perfil voltamétrico do catalisador de Pt-MnO₂/C. O voltamograma cíclico observado apresentou picos nos potenciais -0,45 e -0,32 V, característicos a presença do MnO₂ na composição do catalisador, esses picos ocorreram com menor intensidade que em Pt(MnO₂), devido a síntese ter sido realizada pela adição simultânea dos sais precursores e como na primeira etapa é realizada a redução por álcool e o método passa por um processo de filtragem, acredita-se que parte dos íons Mn⁺² escoam junto com a água de lavagem, mas uma pequena parte deles conseguem ficar adsorvidos ao suporte de carbono.

O perfil voltamétrico é semelhante ao da platina e apesar de MnO₂ está presente na composição do catalisador não é observado interferência significativamente no perfil voltamétrico da Pt e dessa forma fica evidente que a atividade eletrocatalítica da Pt sobrepõem a do MnO₂. Embora a região compreendida entre os potenciais -0,5 e -0,2 V vs. Hg-HgO que em catalisadores de Pt/C é caracterizado pela região de dupla camada, observa-se um processo de transferência de cargas (pico 2) atribuído a presença de MnO₂, esse processo redox está relacionado a conversão de Mn(OH)₂ a MnOOH esse processo também ocorre na Figura 12c, sendo que para esses dois casos a quantidade de óxido de manganês era pequena, como pode ser constatado pela análise de EDX.

A Figura 12c mostra o voltamograma do Pt(MnO₂/C), inicialmente pode-se observar que o perfil voltamétrico é semelhante ao de Pt/C, como previsto, como a Pt encontra-se ancorada as partículas de MnO₂ os primeiros sítios ativos a sofrerem o processo de adsorção/desorção de espécies químicas é o da Pt. Nota-se ainda uma pequena diferença nos picos compreendidos entre -0,6 e -0,2 V (pico 2 e 2'), onde no caso do catalisador Pt/C tem-se um fenômeno puramente capacitivo descrito como região de dupla camada. No entanto para esse caso a região apresenta picos redox que é caracterizado pela presença de MnO₂ Esses picos certamente correspondem ao processo redox de Mn^{II}/Mn^{III} em que tem-se a Mn(OH)₂ sendo oxidado a Mn₂O₃ (pico 2) e Mn₂O₃ sendo reduzido a Mn₃O₄ (pico 2').

De acordo com as análises de EDX o catalisador MnO₂(Pt/C) melhor proporção devido ter apresentado uma quantidade considerável em massa metálica dos dois catalisadores. O voltamograma do MnO₂(Pt/C) observado na Figura 12d apresentou uma região de picos suaves em entre os potenciais -0,8 e -0,6 V vs. Hg-HgO (picos 1 e 1') que corresponde a região de adsorção/dessorção de hidrogênio, observa-se ainda dois picos de maior intensidade que estão localizados no intervalo de potencial de -0,6 e -0,2 V que corresponde ao processo redox Mn^{II}/Mn^{III} ocorrendo a conversão de Mn(OH)₂/MnOOH e/ou Mn₂O₃ seguido por, MnOOH e/ou Mn₂O₃ /Mn₃O₄ (Figura 2d picos 2 e 2') ocorrendo um

pequeno deslocamento de potenciais em relação ao apresentado na Figura 10a (picos 1 e 1'), onde temos apenas MnO_2 ancorado ao suporte de carbono. Isso ocorre devido a um efeito sinérgico a presença de Pt ao catalisador. Há ainda a região caracterizada pela a formação e redução de óxidos de Pt entre os potenciais $-0,2$ e $0,3$ V vs. Hg-HgO. Sendo que para esse ultimo caso, além de mais suaves, os picos voltamétricos característicos da formação e redução de óxidos de Pt encontram-se deslocados para sobrepotenciais mais positivos em aproximadamente 200 mV.

A Figura 13a mostra o comportamento do catalisador $\text{MnO}_2(\text{Pt}/\text{C})$ quando submetido ao teste de estabilidade sob curva de polarização da RRO de 20 varreduras em dois intervalos de potenciais distintos. De acordo com os resultados foi observado que no intervalo curto ($-0,1$ a $0,3$ V vs. Hg-HgO) o catalisador perde um pouco de sua estabilidade na região mista em que a RRO está sob o controle misto cinético e difusional.

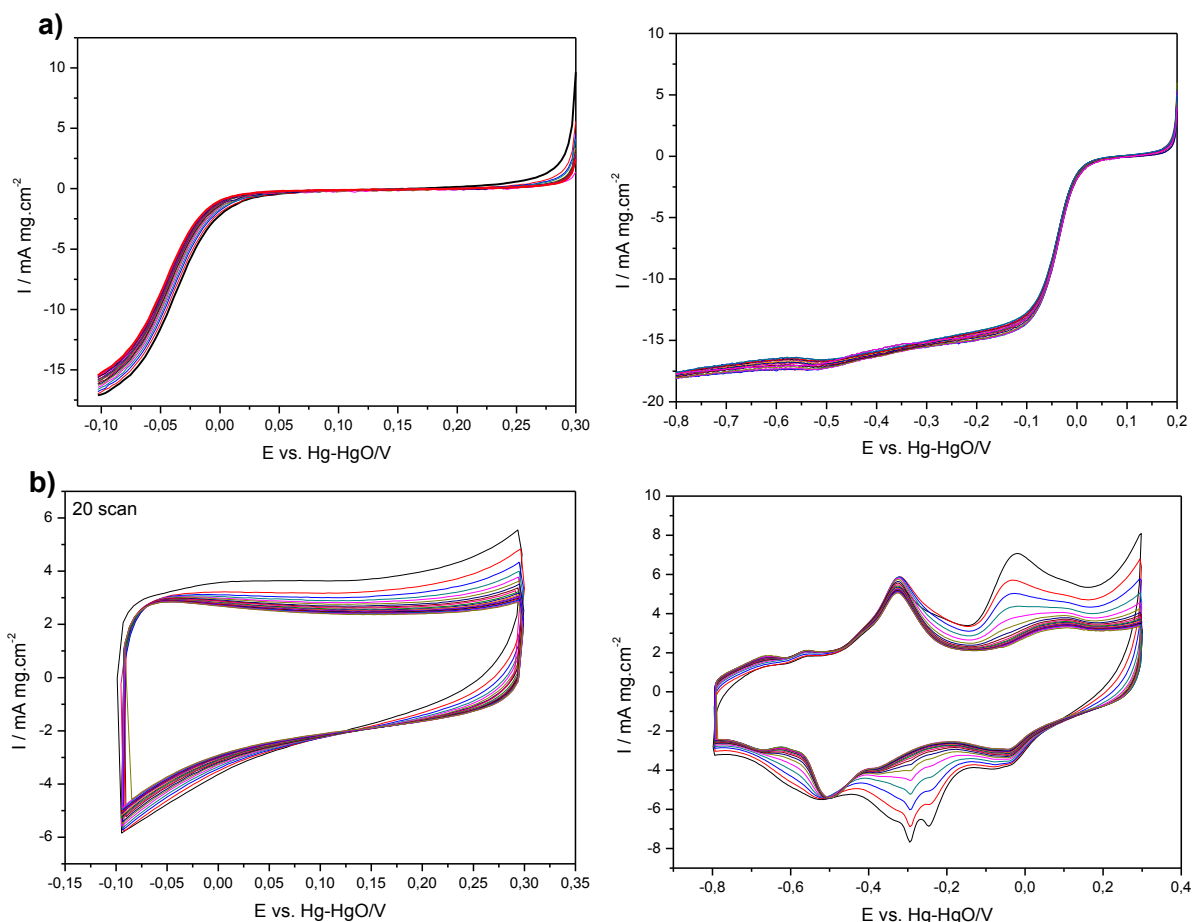


Figura 13. a) Curvas de polarização para $\text{MnO}_2(\text{Pt}/\text{C})$ 30 % no intervalo de $-0,1$ a $0,3$ V e $-0,8$ a $0,2$ V vs. Hg-HgO, 20 varreduras b) Voltamograma de cíclico para $\text{MnO}_2(\text{Pt}/\text{C})$ 30 % no intervalo de $-0,1$ a $0,3$ V e $-0,8$ a $0,3$ V vs. Hg-HgO, 20 varreduras.

Nesse intervalo de potencial tem-se a formação de PtO que não é reduzido para Pt e dessa forma o catalisador perde estabilidade, diferentemente da curva de polarização no intervalo maior que o catalisador se manteve estável durante todo o processo.

A Figura 13b mostra o teste de estabilidade sob as condições de 20 ciclos de um voltamograma realizado em dois intervalos distintos. O primeiro caso mostra o intervalo curto (0,1 a 0,3 V *vs.* Hg-HgO) nesse intervalo tem-se a formação e redução de óxidos de platina, no segundo caso da Figura 13b (intervalo -0,8 a 0,3 V *vs.* Hg-HgO) é possível observar com clareza os fenômenos reacionais de superfície do catalisador MnO₂(Pt/C), sendo que no potencial compreendido entre -0,4 e -0,2 V *vs.* Hg-HgO tem-se um fenômeno reacional não reversível que pode ser atribuído a formação Mn₃O₄ e ou Mn₂O₃ que estão entre as formas de Mn_xO_y que apresentam menor atividade para RRO.

4.2.5 Atividade frente à RRO para Pt/C 20%

A Figura 14 mostra a curva de polarização para o eletrodo de Pt/C em diferentes velocidades de rotação do eletrodo. Os resultados adquiridos para o catalisador de Pt/C está de acordo com os descritos por Tang *et al.* [54].

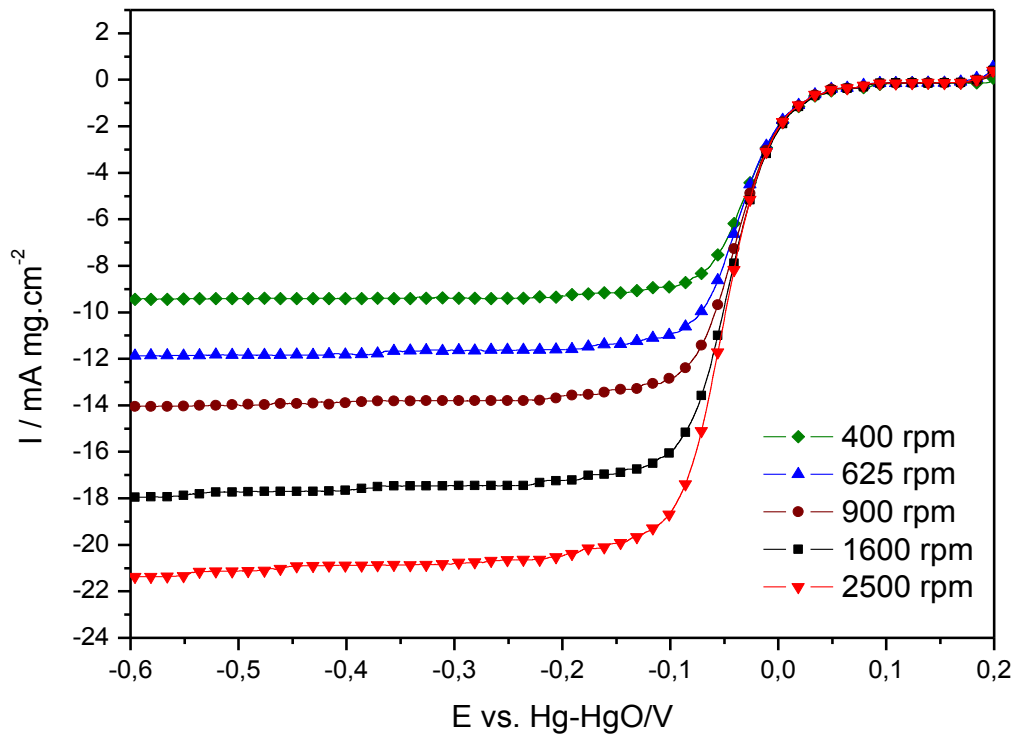


Figura 14. Curvas de polarização para RRO em Pt/C 20% em diferentes velocidades de rotação, em solução KOH 1,0 mol L⁻¹ a 25 °C e $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Pode ser observado que a RRO se inicia a 0,05 V e o aumento da corrente difusional ocorre de acordo com o aumento da velocidade de rotação do eletrodo. Além de apresentar uma zona em que a RRO ocorre sob o controle cinético e difusional bem definido entre os potenciais de $-0,15$ e $0,05$ V vs. Hg/HgO. Considerando ainda que os limites de corrente difusionais aumentam na mesma proporção que se aumenta a rotação do eletrodo, sendo que em potenciais maiores que $-0,2$ V vs. Hg/HgO a reação alcança o limite difusional, nesse ponto a cinética de reação independe da energia fornecida ao sistema e passa a depender unicamente do transporte de massa.

Platina em eletrólitos ácidos e ligas de platina ainda são consideradas as melhores opções para a redução de oxigênio, tanto em termos dos mais baixos sobrepotenciais desejáveis para promover a reação de redução de oxigênio, quanto da estabilidade requerida. Assim, os eletrocatalisadores a base de platina são necessários para prover estabilidade no ambiente corrosivo da PEMFC e, neste sentido, as ligas de platina favorecem a atividade catalítica ao mesmo tempo em que permitem a diminuição do teor de Pt, com consequente ganho econômico. Para esse caso em que se utiliza meio alcalino como eletrólito suporte, a Pt também oferece estabilidade e atividade catalítica [57,58].

4.2.6 Atividade frente à RRO para MnO₂/C (B1) 30%

A Figura 15 mostra a curva de polarização para RRO em MnO₂/C (A), MnO₂/C (B1) e MnO₂/C (B2), nota-se que a RRO iniciou no potencial $-0,05$ V. De acordo com a análise do gráfico pode ser observado que ocorreu diferença significativa em relação aos resultados obtidos para MnO₂/C (A) e MnO₂/C (B1) principalmente relacionado ao limite difusional. Apesar de ser um reagente com elevado grau de pureza, acredita-se que MnO₂/C (B2) teve sua estrutura modificada como pode ser constatado no voltamograma cíclico para MnO₂/C (B2) como mostra Figura 8b. Essa diferença está relacionada ao tratamento térmico e apesar de o voltamograma apresenta uma região eletroativa maior que MnO₂/C (B1) com picos bem mais definidos, o MnO₂/C (B2) não foi mais eficiente que MnO₂/C (B1) para RRO. Contudo pode ser considerado que durante o tratamento térmico pode ter ocorrido uma modificação na estrutura dos cristalitos MnO₂/C (B2) que consequentemente prejudicou a sua ação catalítica para RRO.

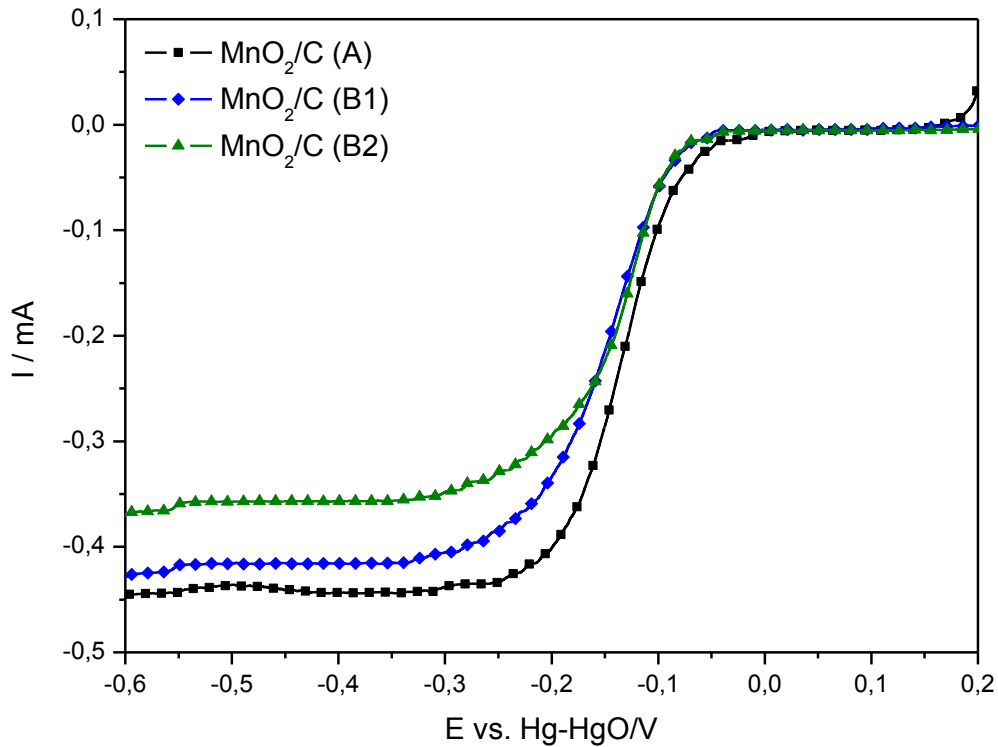


Figura 15. Curvas de polarização para RRO em MnO_2/C (A), MnO_2/C (B1) e MnO_2/C (B2) 30% em solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Omega = 1600 \text{ rpm}$ e $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Observa-se ainda, que MnO_2/C (A) apresenta uma região de limite difusional com maior densidade de corrente que MnO_2/C (B1) e MnO_2 (B2). Sendo assim melhor desempenho catalítico pode ser atribuído ao MnO_2/C (A).

A Figura 15 mostra as curvas de polarização da RRO sobre os eletrodos de MnO_2/C (A), MnO_2/C (B1) e MnO_2/C (B2). A RRO sobre os catalisadores de dióxidos de manganês ancorados sobre o eletrodo de carbono vítreo com filmes de Nafion[®] foram analisados de acordo com uma cinética de primeira ordem com relação ao oxigênio dissolvido, onde a densidade de corrente (i) observada no disco, num dado potencial, está relacionada com a velocidade de rotação do eletrodo (ω) segundo a equação 2 de Koutecky-Levich [65,66]:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_{dl}} + \frac{1}{i_d} \quad \text{Equação 2}$$

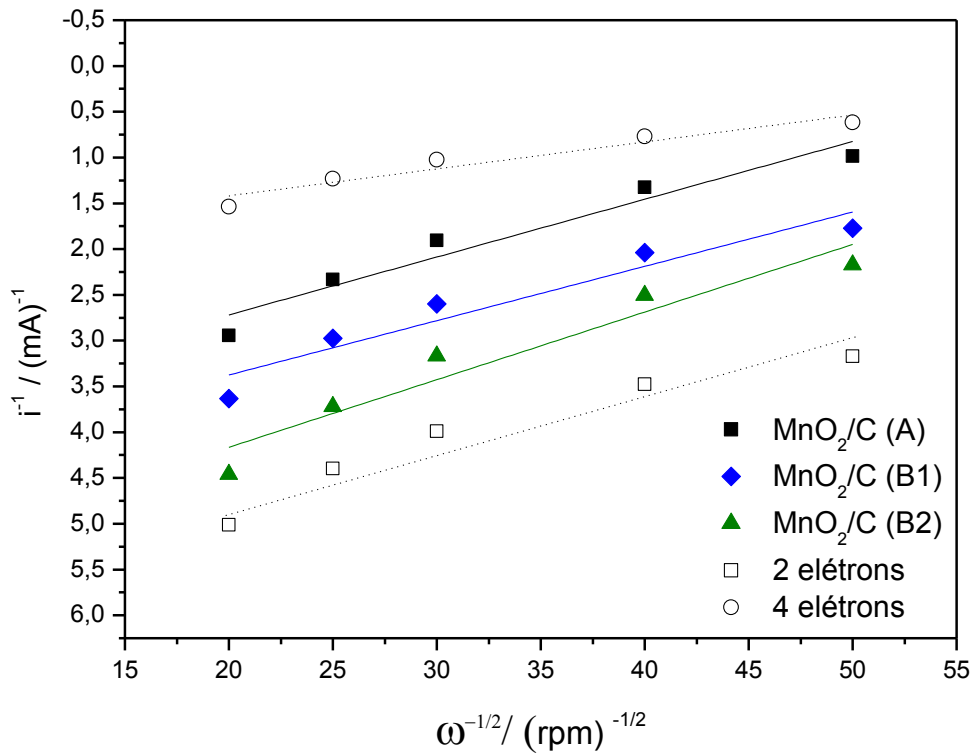


Figura 16. Curvas de Livich para eletrocatalisadores MnO₂/C (A), MnO₂/C (B1) e MnO₂/C (B2) 30% obtidos a -0,4 V vs. Hg-HgO.

Onde i é corrente i_k é corrente cinética, i_{dl} é a corrente limite de difusão no filme de nafion[®] e i_d corrente limite de difusão na solução definido pela lei de Levich como mostra a equação 3 [67]:

$$i_d = 0,20nFAD^{2/3}C_0 v^{-1/6}\omega^{1/2} = nB\omega^{1/2} \quad \text{Equação 3}$$

Nesta equação n é o número de elétrons envolvidos na reação por molécula de reagente que está difundindo pela camada difusa de Nernst, F é a constante de Faraday (96487 C mol⁻¹), A é a área geométrica do eletrodo (~0,2 cm²), D , C_0 e v são respectivamente, o coeficiente de difusão (1,76.10⁻⁵ cm² s⁻¹), solubilidade da espécie eletroativa (1,103.10⁻⁶ mol L⁻¹), viscosidade cinemática da solução (1,01.10⁻² cm² s⁻¹) e (ω) a velocidade de rotação do eletrodo, em rpm [67].

A partir dos dados extraídos da curva de polarização da RRO sobre os eletrodos de MnO₂/C (A), MnO₂/C (B1) e MnO₂/C (B2) em solução de KOH 1,0 mol L⁻¹, Sendo a ordenada do gráfico o inverso da densidade de corrente (i^{-1}) em função da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo ($\omega^{1/2}$) foi utilizando -0,4 V como potencial de referência para construção do gráfico da Figura 16. De acordo com os dados da Figura 16 pode-se inferir

que o mecanismo de reação para os catalisadores a base MnO_2 frente a RRO segue via 2 elétrons, esse resultado pode ser observado considerando o paralelismo em que as retas construídas para os catalisadores MnO_2 estão em relação a reta teoria construída para um mecanismo de reação via 2 elétrons.

A curva de Tafel apresentada na Figura 17 mostra o comportamento dos materiais em termos de atividade para a RRO e possibilita ainda o estudo do mecanismo de reação. A primeira região é referente à inclinação de 60 mV dec^{-1} onde a reação ocorre em uma superfície com o grau de recobrimento por oxigênio adsorvido ou por óxidos hidratados é elevado em potenciais acima de $-0,125 \text{ V vs. Hg-HgO}$ e a adsorção de oxigênio ocorre sob as condições de uma isoterma de Temkin.

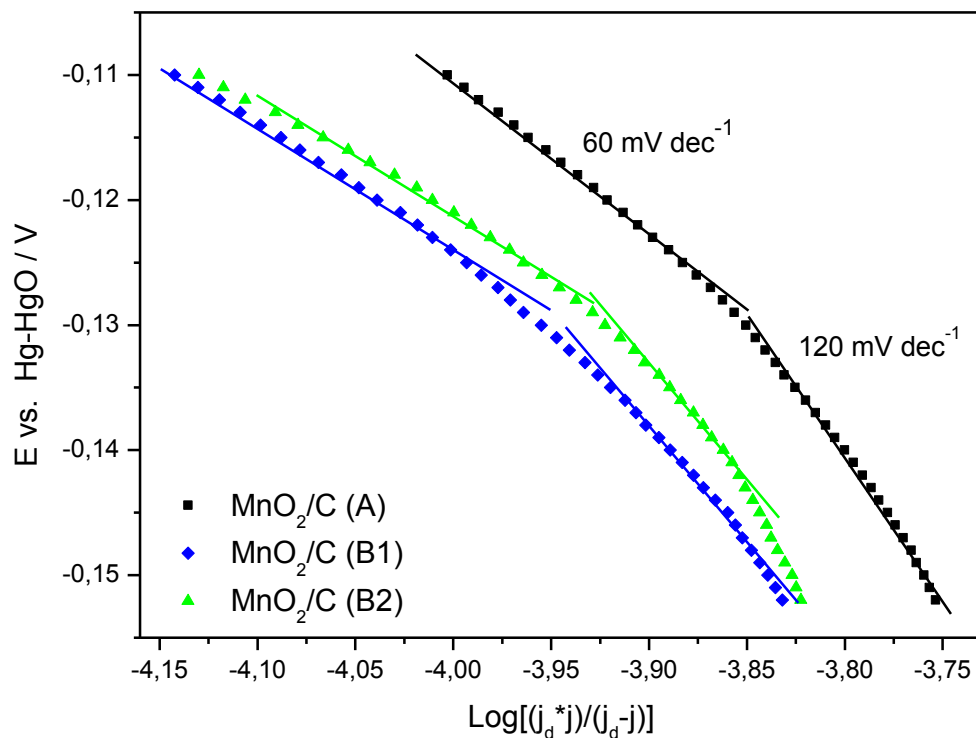


Figura 17. Diagrama de Tafel para RRO sobre os eletrodos de MnO_2/C (A), MnO_2/C (B1) e MnO_2/C (B2) dados extraídos da curva de polarização a $\Omega = 1600 \text{ rpm}$.

Observa-se que as curvas apresentam uma leve inclinação em sobrepotenciais abaixo de $-0,125 \text{ V vs. Hg-HgO}$ que corresponde a região de inclinação de 120 mV dec^{-1} onde a reação ocorre em uma região livre de adsorbatos [70]. O grau de recobrimento por oxigênio é baixo e a adsorção corresponde às condições da isoterma de Langmuir.

4.2.7 Atividade frente à RRO para Pt-MnO₂/C 30%

A curva de polarização de Pt-MnO₂/C mostrada na Figura 18, tem um início de reação próximo a 0,5 V comum a todos os catalisadores compósitos testados neste trabalho. Além de apresentar uma região de controle difusional compreendida entre - 0,2 e - 0,6 V.

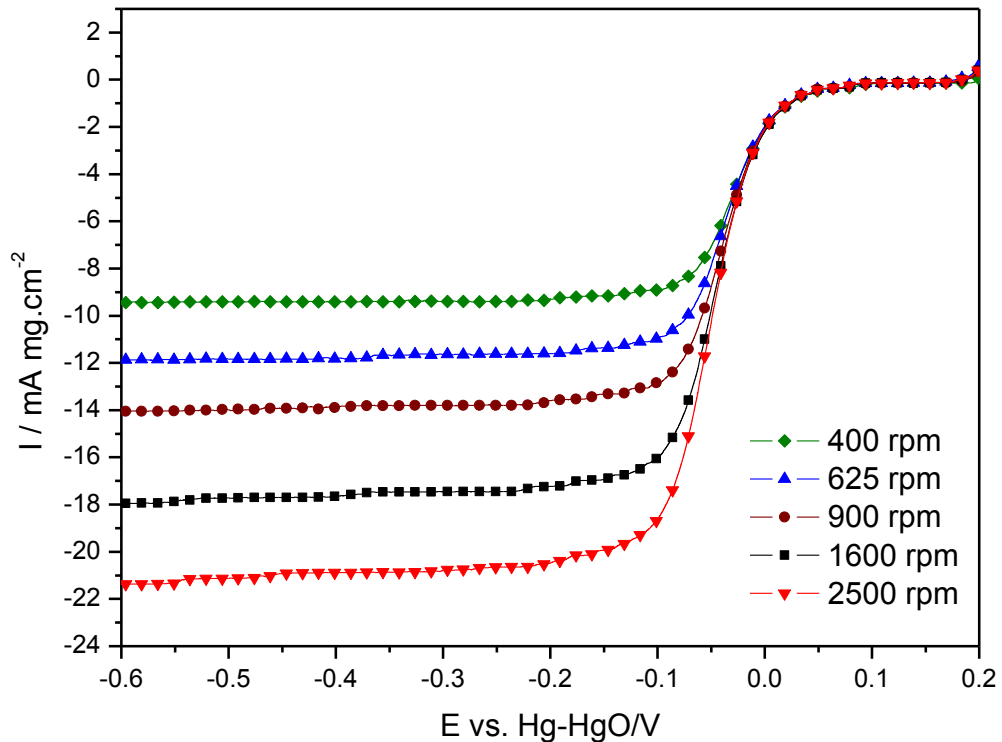


Figura 18. Curvas de polarização para RRO em Pt-MnO₂/C 30% em diferentes velocidades de rotação, em solução de KOH 1,0 mol L⁻¹ a 25 °C e $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

4.2.8 Atividade frente à RRO para Pt(MnO₂/C) 30%

Foi construída uma curva de polarização para Pt(MnO₂/C) com o intuito de realizar um estudo sobre sua atividade catalítica frente a RRO, como mostra a Figura 19, de acordo com a curva pode-se observa que a reação inicia aproximadamente 0,05 V vs. Hg-HgO tendo uma região que é regida pelo controle cinético e de transporte de massa compreendidos entre - 0,2 e 0,05 V vs. Hg-HgO. A região de limite difusional controlada apenas pelo transporte de massa localiza-se no intervalo de potencial -0,6 e 0,05 V vs. Hg-HgO. De acordo com os resultados obtidos o catalisador apresenta uma boa estabilidade com uma curva de polarização bem definida com um limite difusional alcançado em uma alta densidade de corrente, esse catalisador foi obtido com pouca formação de óxido de manganês como foi observado nas

análise de EDX, dessa forma a relação de sinergismo esperada para esse catalisador não será eficiente para os teste de cruzamento de combustível.

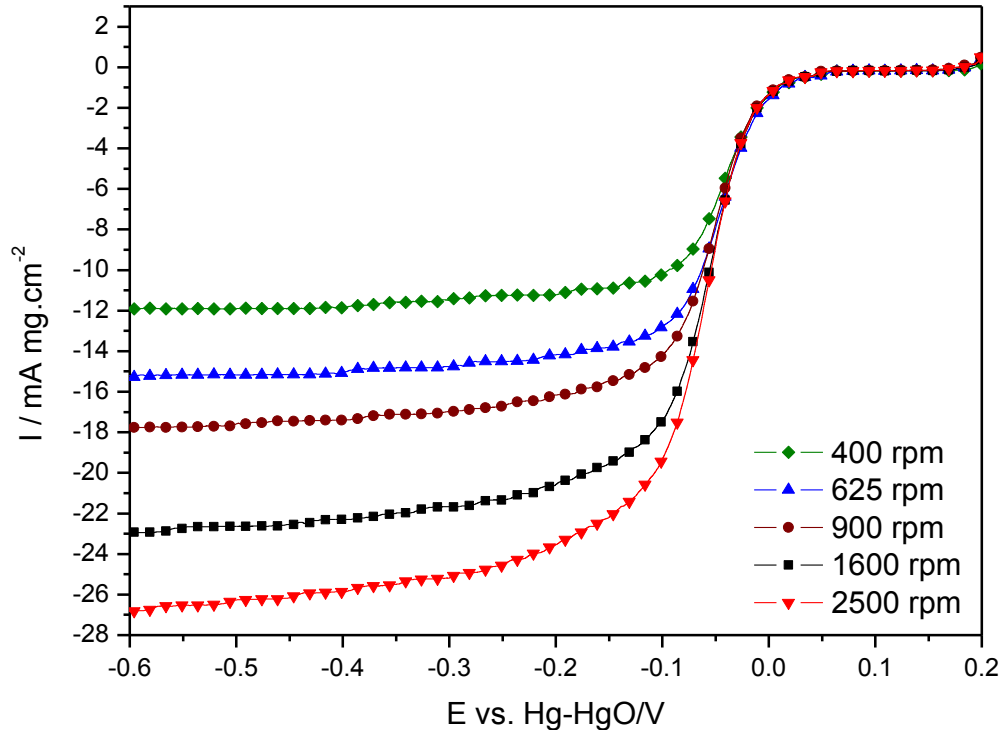


Figura 19. Curvas de polarização para RRO em Pt(MnO₂/C) 30% em diferentes velocidades de rotação, em solução de KOH 1,0 mol L⁻¹ a 25 °C e $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Em relação a Pt/C o catalisador de Pt(MnO₂/C) teve uma pequena diminuição na sua densidade de corrente limite, a 1600 rpm o catalisador de Pt/C apresentou limite difusional que se inicia a -0,2 V vs. Hg-HgO.

4.2.9 Atividade frente à RRO para MnO₂(Pt/C) 30%

A Figura 20 mostra a curva de polarização para o catalisador de MnO₂(Pt/C), observa-se que o início da RRO segue de acordo com Pt(MnO₂/C) e Pt/C iniciando em 0,5 V. A região de limite difusional se apresentou conturbada e não uniforme. Para esse último fato pode-se atribuir a causa dessas perturbações a inserção de MnO₂ sobre Pt/C, parte do oxigênio que chega na interfase do eletrodo e reduzido pelo MnO₂ com possível formação de peróxido, sob um mecanismo via 2 elétrons a outra parte nos sítios ativos de Pt/C sob um mecanismo via 4 elétrons os dois casos ocorrem simultaneamente causando uma perturbação no registro das correntes. Embora ocorra esse processo não há influencia significativa na densidade de corrente registrada no limite difusional que é semelhante ao registrado para Pt(MnO₂/C).

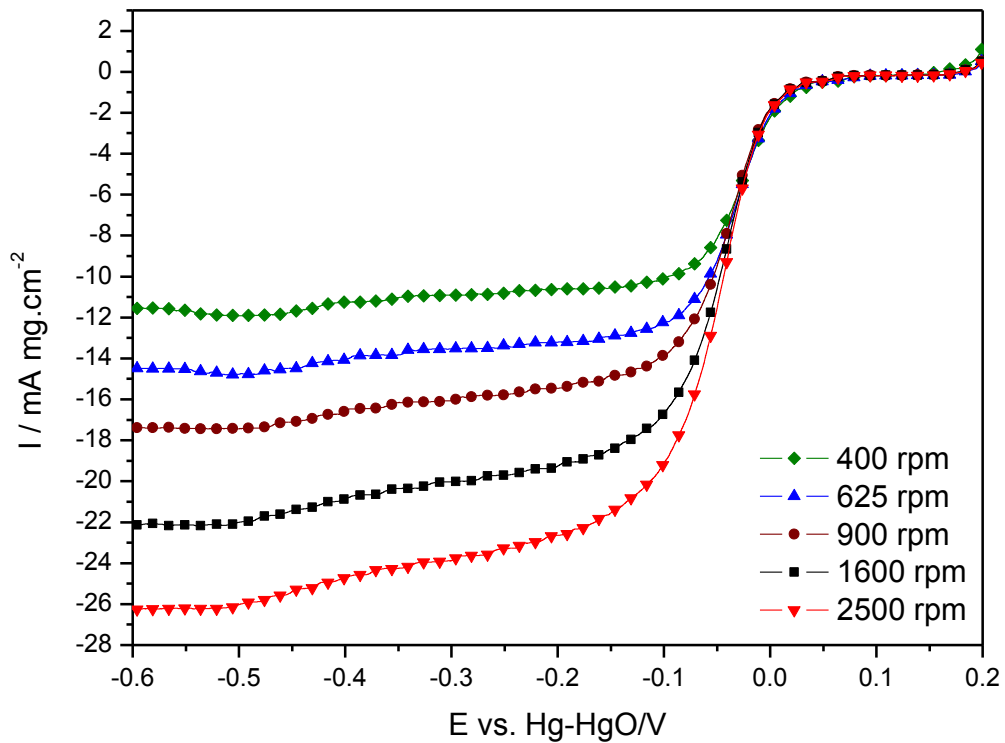


Figura 20. Curvas de polarização para RRO em $\text{MnO}_2(\text{Pt}/\text{C})$ 30% em diferentes velocidades de rotação, em solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C e $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Wei *et al.* [62] obteve maior densidade de corrente a para $\text{MnO}_2\text{-Pt}/\text{C}$ do que em relação a Pt/C , atribuída a introdução de MnO_2 ao catalisador de Pt/C , ele também relata que no caso de células a combustível ligadas em serie numa pilha, a presença de MnO_2 a estrutura do catalisador alivia, em certa medida, o problema conhecido como o efeito da inversão de tensão no caso da falta de oxigênio, como também tem um papel importante na ação conjunta com Pt/C na RRO, segundo o autor isso é facilmente compreensível, porque MnO_2 tem sido utilizado como catalisador para a RRO sem a incorporação de outras espécies químicas ao catalisador.

A Figura 21 mostra a curva de polarização para os catalisadores de Pt/C , $\text{Pt-MnO}_2/\text{C}$, $\text{Pt}(\text{MnO}_2/\text{C})$ e $\text{MnO}_2(\text{Pt}/\text{C})$, observa-se que o início da RRO segue de acordo com Pt/C iniciando em $0,05 \text{ V}$. Os resultados adquiridos para o catalisador de Pt/C está de acordo com os descritos por Tang *et al.* [54] Pode ser observado que a RRO se inicia a $0,05 \text{ V}$, além de apresentar uma zona de controle cinético e difusional bem definido entre os potenciais de $-0,15$ e $0,05 \text{ V vs. Hg-HgO}$.

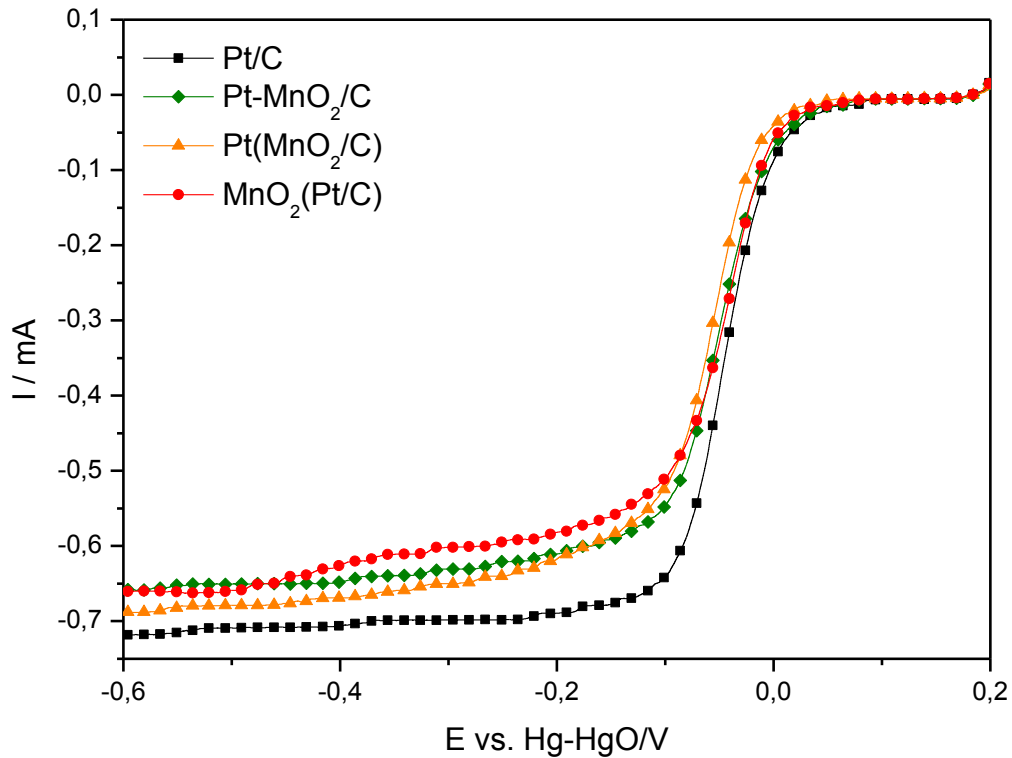


Figura 21. Curvas de polarização para os catalisadores compósitos a base de Pt e MnO_2 em solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $\omega = 1600 \text{ rpm}$ e $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A região de limite difusional se apresentou conturbada e não uniforme para $\text{MnO}_2(\text{Pt}/\text{C})$, este último fato, atribui-se a causa da perturbação na corrente limite difusional a inserção de MnO_2 sobre Pt/C . Parte do oxigênio que chega na interfase do eletrodo e reduzido via 2 elétrons pelo MnO_2 com conseqüente formação de peróxido e a outra parte via 4 elétrons nos sítios ativos de Pt/C que ocorrem em paralelo causando uma pequena queda no registro das correntes. Essa concorrência é menos pronunciada nos demais catalisadores compósitos devido MnO_2 está presente em menor quantidade.

A Figura 22 mostra a curva de Koutecky-Levich para os catalisadores a base de Pt e MnO_2 , de acordo com o paralelismo entre as retas é possível inferir que a RRO para os catalisadores compósitos ocorreram segundo um mecanismo via 4 elétrons, como também pode ser observado levando em comparação o descrito pela reta teórica para o mecanismo via 4 elétrons.

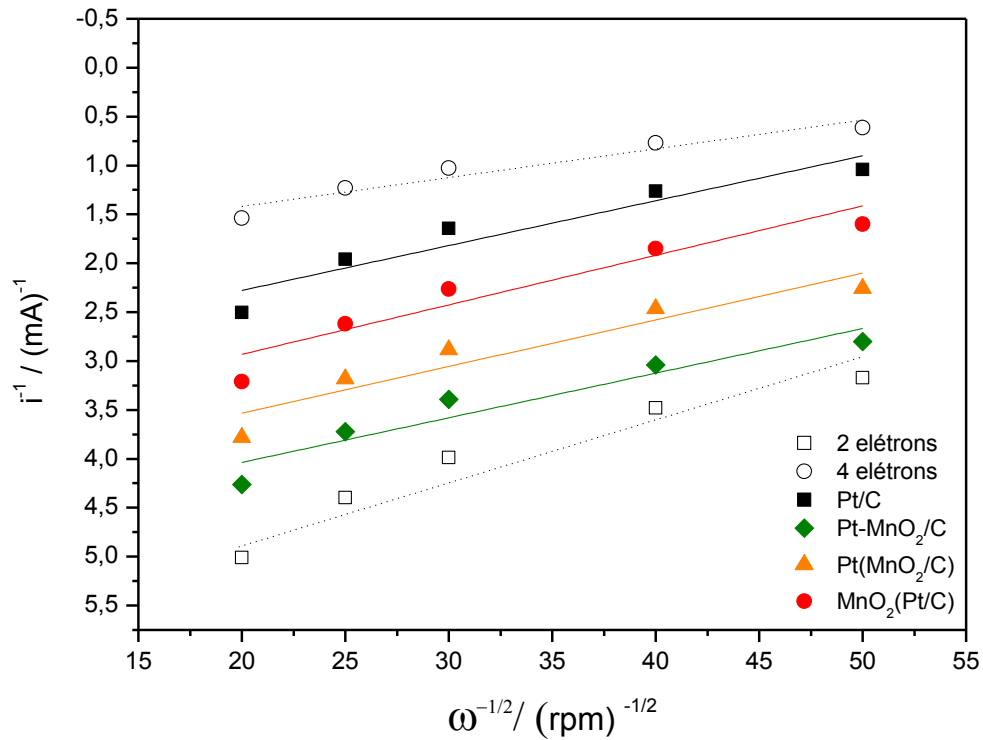


Figura 22. Curvas de Livich para eletrocatalisadores Pt/C, Pt-MnO₂/C e Pt(MnO₂/C) MnO₂(Pt/C) 30% obtidos a -0,4 V vs. Hg-HgO.

No caso em que temos os materiais constituídos a base de Pt e MnO₂ as inclinações são mais evidentes, isso ocorre devido a presença de Pt que apresenta dois coeficientes de Tafel devido regiões de inclinação bem definidas indicando que a superfície de Pt se altera ao longo da faixa de potenciais em que a RRO ocorre, isso em decorrência da redução de óxidos superficiais na platina não sofrendo influência a presença de MnO₂.

A Figura 23 a mostra o diagrama de Tafel para os catalisadores compósitos, segundo o gráfico é possível observar duas inclinações sendo que em potenciais acima de -0,65 V vs. Hg-HgO o grau de recobrimento da superfície por oxigênio adsorvido ou por óxidos hidratados é elevado e ocorre sob as condições de isoterma de Temkin. O tratamento teórico do sistema foi feito de acordo com equação 4 que mostra a dependência do sobrepotencial com a densidade de corrente e pode ser descrito na forma:

$$n = \frac{2,303RT}{F} \log i_0 - \frac{2,303RT}{F} \log i \quad \text{Equação 4}$$

Que nesse caso prevê um coeficiente de Tafel, a 25 °C de 60 mV dec⁻¹, explicando, portanto o comportamento do sistema nesse domínio de potencial.

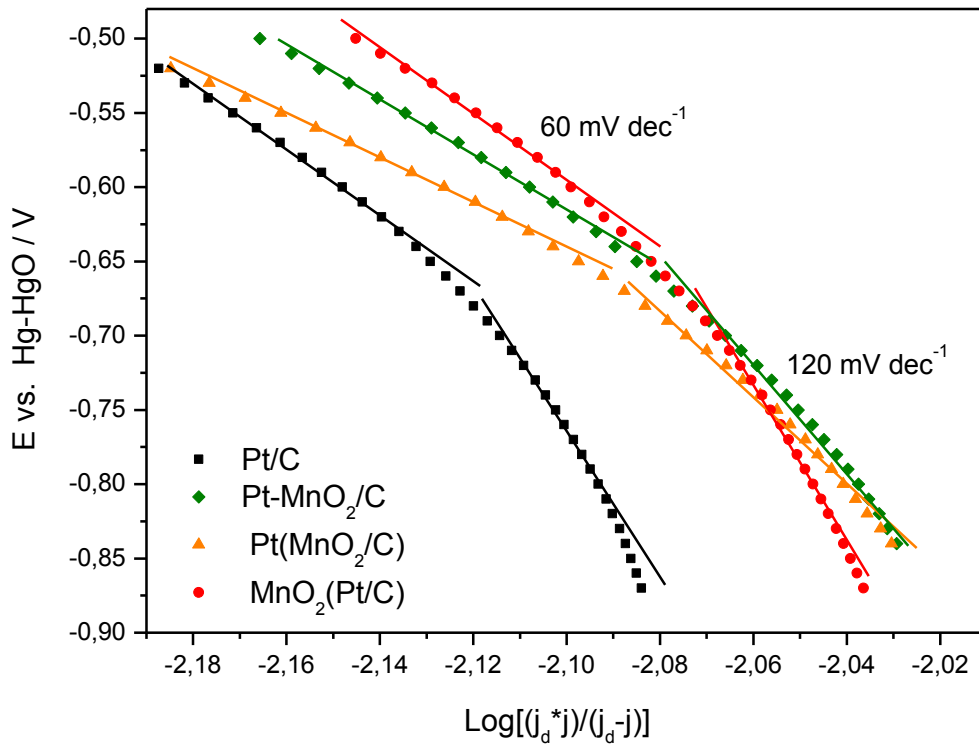


Figura 23. Diagrama de Tafel para RRO sobre os eletrodos de Pt/C, Pt-MnO₂/C, Pt(MnO₂/C) e MnO₂(Pt/C) dados extraídos da curva de polarização a $\Omega = 1600$ rpm.

Em potenciais abaixo de $-0,65$ V vs. Hg-HgO, o recobrimento da superfície do eletrodo por oxigênio e óxidos hidratados é baixo e a adsorção ocorre sob as condições de isoterma de Langmuir. Neste caso, de acordo com a equação 5, demonstra-se que:

$$n = \frac{2,303RT}{\beta F} \log i_0 - \frac{2,303RT}{\beta F} \log i \quad \text{Equação 5}$$

No caso $\beta = 0,5$ e nessa situação o coeficiente de Tafel previsto a 25 °C é 120 mV dec^{-1} , explicando, portanto, o comportamento do sistema nesse segundo caso. A Tabela 5 mostra os valores de corrente, número de elétrons e o coeficiente de Tafel obtido para os catalisadores de MnO₂ e compósitos a base de Pt e MnO₂. Tendo como parâmetro comparativo para RRO via 4 elétrons o catalisador de Pt/C, pode-se constatar que as reações nos catalisadores compósitos tiveram uma boa proximidade de uma RRO via 4 elétrons e que a RRO para os catalisadores constituídos apenas por MnO₂ ocorrem em condições de uma via próxima a 3 elétrons.

Tabela 5. Valores de inclinação de Tafel para a RRO e número de elétrons trocados por espécies de O₂ a -0,4 V vs. Hg-HgO para os eletrocatalisadores a base de MnO₂ e Pt.

Catalisador	<i>i</i> (mA)	<i>n</i>	mV dec ⁻¹
MnO ₂ /C (A)	0,049	2,7	46
MnO ₂ /C (B1)	0,043	2,4	44
MnO ₂ /C (B2)	0,037	2,0	42
MnO ₂ (Pt/C)	0,066	3,6	51
Pt(MnO ₂ /C)	0,069	3,8	52
Pt-MnO ₂ /C	0,066	3,6	51
Pt/C	0,072	4,0	52

4.3 Atividade frente à reação de redução de oxigênio na presença de metanol

4.3.1 Atividade frente à RRO na presença de metanol para MnO₂/C (A) 30%

A RRO na presença de metanol em diferentes concentrações foi analisado para catalisador de MnO₂/C (A) e de acordo com a Figura 24 os resultados obtidos mostram que MnO₂/C (A) foi tolerante a presença de metanol e a RRO ocorreu normalmente sem sofrer influencia significativa devido a presença do metanol.

Comparando os resultados obtidos para a RRO na ausência de metanol representados na Figura 13, para ambos os casos a reação se iniciou próximo ao potencial de 0,0 V vs. Hg-HgO e atingiu densidade de corrente limite próximo a -0,5 V vs. Hg-HgO com uma pequena diferença de aproximadamente 30 mA em relação os casos em que a reação ocorreu na presença de metanol e na ausência de metanol. De acordo com os resultados obtidos para MnO₂/C (A) pode-se inferir que os catalisadores compósitos a base de Pt e MnO₂ podem apresentar eficiência na minimização do efeito de cruzamento para RRO na presença de metanol.

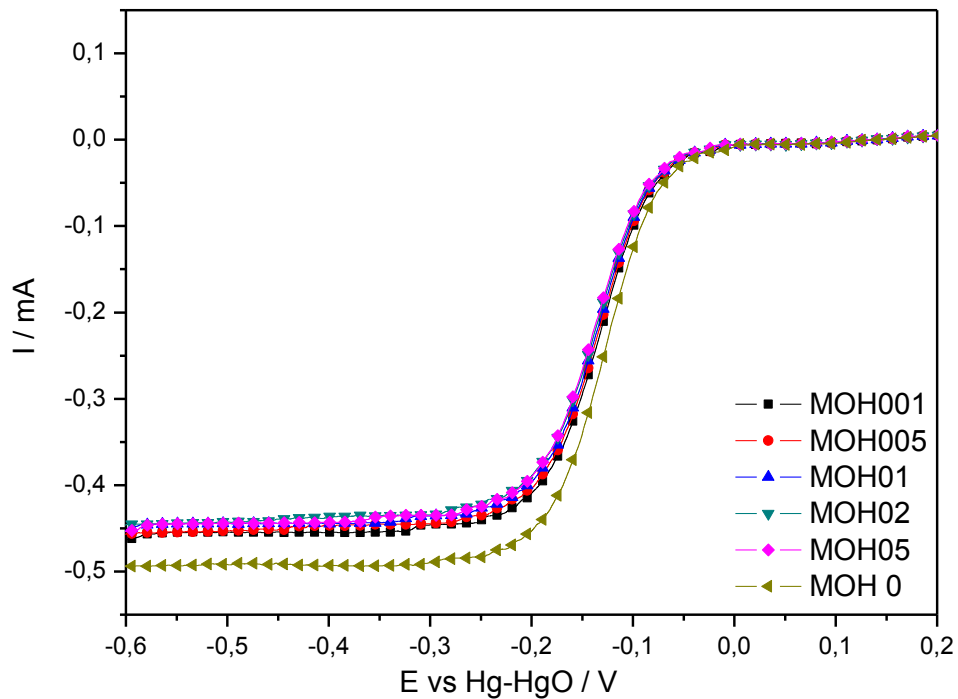


Figura 24. Curvas de polarização do eletrodo MnO_2/C (A) 30% para RRO na presença de metanol em diferentes concentrações em solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, saturado com O_2 , $\Omega = 1600 \text{ rpm}$ e $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

4.3.2 Atividade frente à RRO na presença de metanol para Pt/C 20%

A Figura 25 mostra a RRO na presença de metanol em diferentes concentrações para o catalisador de Pt/C , observou-se que o gráfico apresentou picos de correntes que caracterizam a oxidação do metanol, mesmo em potencial catódica. O fenômeno observado é comum para os casos em que o catalisador é Pt/C , já que é um catalisador eficiente para reações redox, ocorrendo nesse caso o fenômeno conhecido como “crossover effect” em que a reação de oxidação de metanol em concorrência a RRO no cátodo e dessa forma a célula perde sua eficiência frente à RRO.

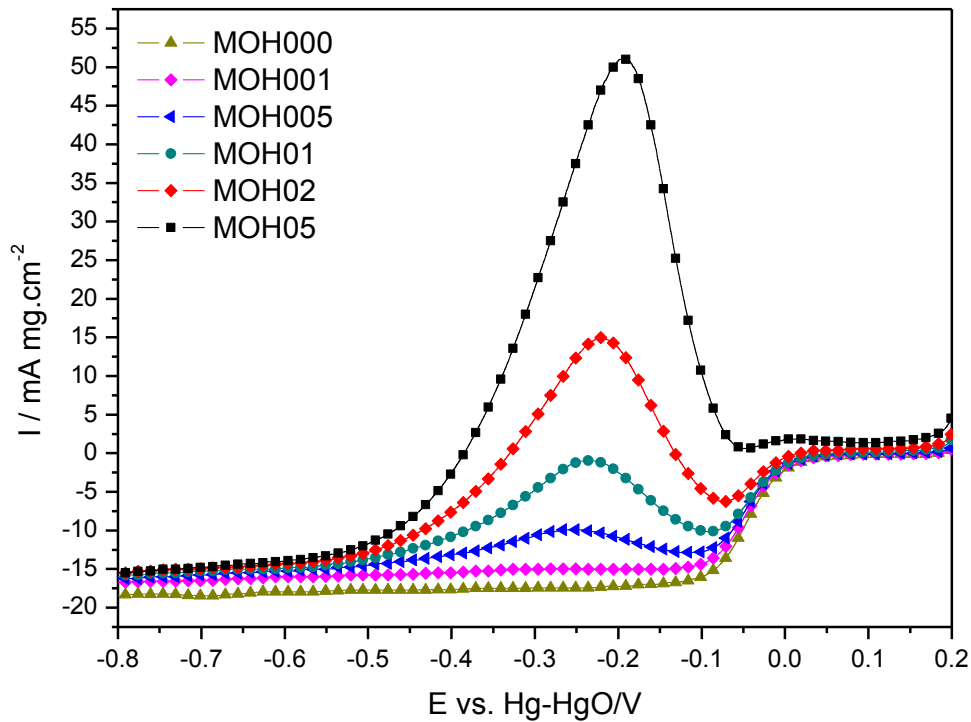


Figura 25. Curvas de polarização do eletrodo Pt/C 20% para RRO na presença de metanol em diferentes concentrações em solução de KOH 1,0 mol L⁻¹, saturado com O₂, $\Omega = 1600$ rpm e $\nu = 5$ mV s⁻¹.

Observa-se que de acordo com o aumento da concentração de metanol no seio da solução eletrolítica a RRO, que já não ocorre em sua normalidade, perde eficiência e a concentração de 0,5 mol L⁻¹ de metanol a RRO foi praticamente extinta.

4.3.3 Atividade frente à RRO na presença de metanol para Pt-MnO₂/C 30%

A Figura 26 mostra a curva de polarização da RRO na presença de metanol para o eletrodo Pt-MnO₂/C. De acordo com os resultados obtidos observou-se que a RRO ocorreu paralelo a oxidação de metanol, porém os picos referentes a oxidação foram menores que para Pt/C e maiores que Pt(MnO₂/C) e MnO₂(Pt/C), atingido pico máximo a - 0,2 V vs. Hg-HgO com densidades de correntes próximas a 45 mA mg cm⁻².

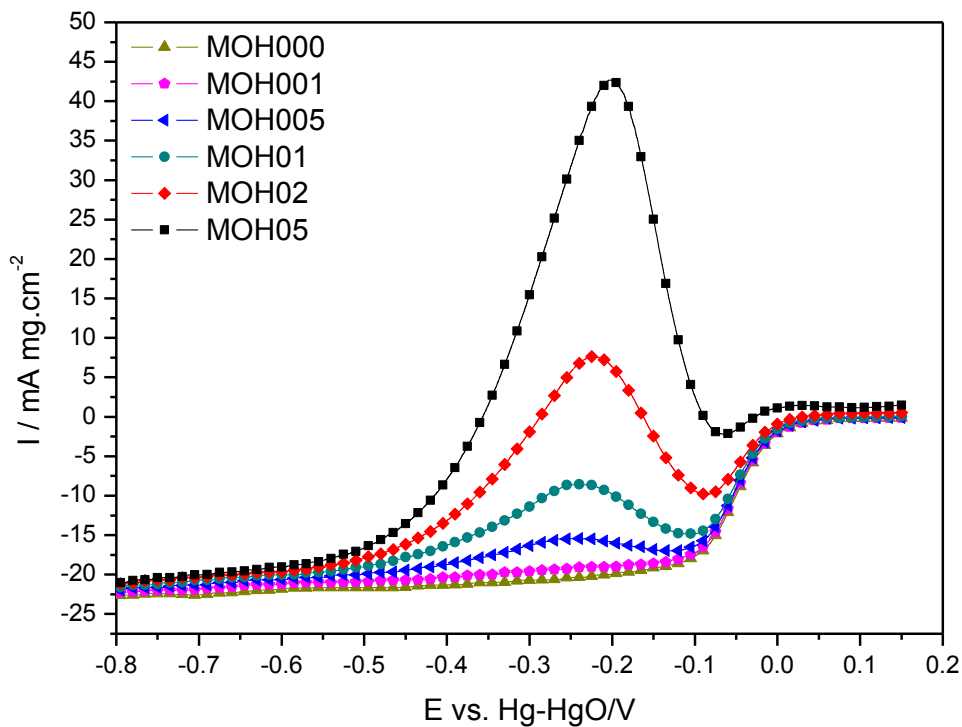


Figura 26. Curvas de polarização do eletrodo Pt-MnO₂/C 30% para RRO na presença de metanol em diferentes concentrações em solução de KOH 1,0 mol L⁻¹, saturado com O₂, Ω = 1600 rpm e ν = 5 mV s⁻¹.

A reação de oxidação de metanol ocorreu no intervalo de -0,5 e -0,1 V *vs.* Hg-HgO, sendo que a presença de metanol não influenciou nas densidades de corrente limite difusional que foram alcançadas a 22 mA mg cm⁻². O eletrodo Pt-MnO₂/C foi sintetizado com adição simultânea dos sais precursores em seguida foi realizada a redução por álcool da Pt e logo após a decomposição térmica do Mn(NO₃)₂·4H₂O para obtenção de MnO₂. Porém, parte dos íons de manganês são perdidos na filtragem da técnica de redução por álcool e a outra parte fica adsorvida a superfície do carbono vulcan. No entanto, mesmo em menor quantidade MnO₂ consegue atuar na inibição do efeito de cruzamento do metanol como pode ser notado pela diferença dos picos de oxidação de metanol em relação a Pt/C. O eletrodo Pt/C que atingiu pico máximo de próximo a 52 mA mg cm⁻², enquanto Pt-MnO₂/C atingi pico máximo de 45 mA mg cm⁻², ambos a -0,2 V *vs.* Hg-HgO.

4.3.4 Atividade frente à RRO na presença de metanol para Pt(MnO₂/C) 30%

Ao catalisador de MnO₂/C (A) que apresentou melhor desempenho, foi adicionado Pt por redução por álcool. Em seguida foi construída a curva de polarização para RRO na presença de metanol sob o catalisador Pt(MnO₂/C) como mostra a Figura 27. Foi observado

que a reação de RRO seguiu simultaneamente a reação de oxidação de metanol obtendo corrente máxima a $-0,2 \text{ V vs. Hg-HgO}$. Para os valores de concentração abaixo de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol a reação iniciou-se em aproximadamente $0,0 \text{ V vs. Hg-HgO}$ tendo um deslocamento de potencial de entorno de 50 mV em relação Pt/C, enquanto na concentração de metanol a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ o início de reação ocorreu em aproximadamente $0,0 \text{ V vs. Hg-HgO}$ tendo uma diferença de 100 mV para sobrepotenciais mais negativos em relação o eletrodo Pt/C. Observa-se ainda que Pt/C apresentou correntes de picos referentes a oxidação de metanol consideravelmente altos sendo o pico máximo próximo a 55 mA mg cm^{-2} enquanto que Pt(MnO₂/C) apresentou corrente de pico máximo de aproximadamente $15,0 \text{ mA mg cm}^{-2}$, podendo atribuir essa diferença a presença de MnO₂ ao catalisador Pt(MnO₂/C).

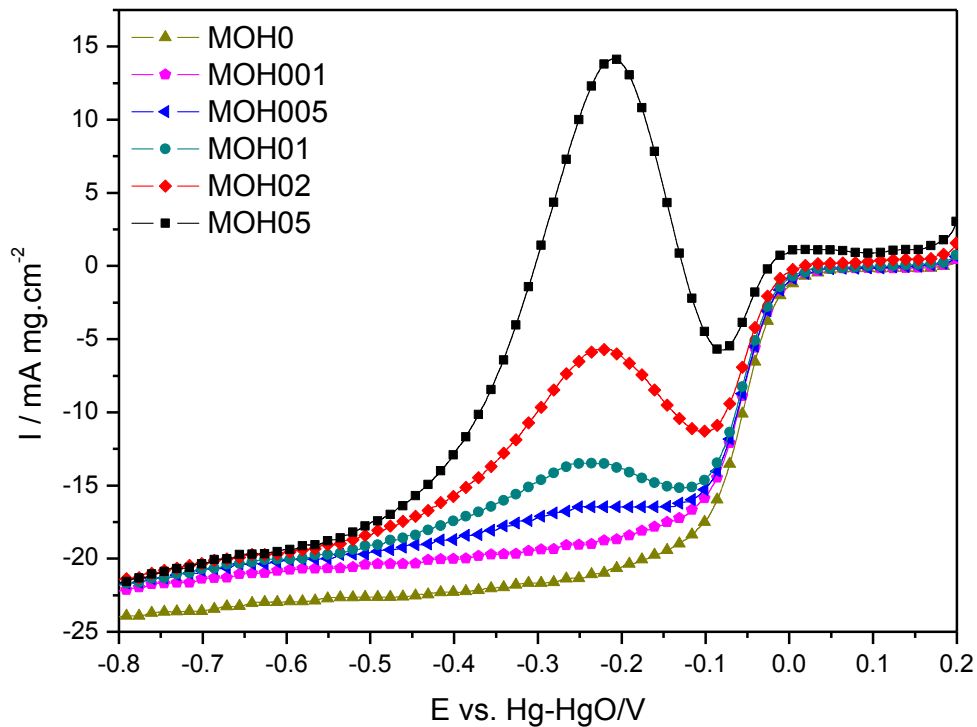


Figura 27. Curvas de polarização do eletrodo para Pt(MnO₂/C) 30% RRO na presença de metanol em diferentes concentrações em solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, saturado com O₂, $\Omega = 1600 \text{ rpm}$ e $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

O catalisador Pt(MnO₂/C) apresentou uma região mista de controle cinético e difusional, entre $-0,15$ e $0,05 \text{ V vs. Hg-HgO}$ maior que Pt/C, considerando ainda que para o caso de Pt(MnO₂/C) a parábola que limita a RRO e o início da oxidação do metanol, que ocorre no intervalo de potencial de $-0,1$ a $0,0 \text{ V vs. Hg-HgO}$, nesse mesmo intervalo é bem mais evidente. Isso indica que o envenenamento do catalisador ocorreu com menor intensidade do que para Pt/C.

4.3.5 Atividade frente à RRO na presença de metanol para $\text{MnO}_2(\text{Pt/C})$ 30%

A Figura 28 mostra a curva de polarização da RRO na presença de metanol para $\text{MnO}_2(\text{Pt/C})$. De acordo com a curva de polarização da Figura 26 foi observado que a RRO iniciou em 0,1 V vs. Hg-HgO e que os picos de corrente para oxidação de metanol foram bem menores do que para os demais catalisadores compósitos. Em relação à densidade de corrente para o limite difusional que foi atingido em aproximadamente $-20 \text{ mA mg cm}^{-2}$ igualmente aos demais catalisadores a base de Pt e MnO_2 sem perdas consideráveis de atividade.

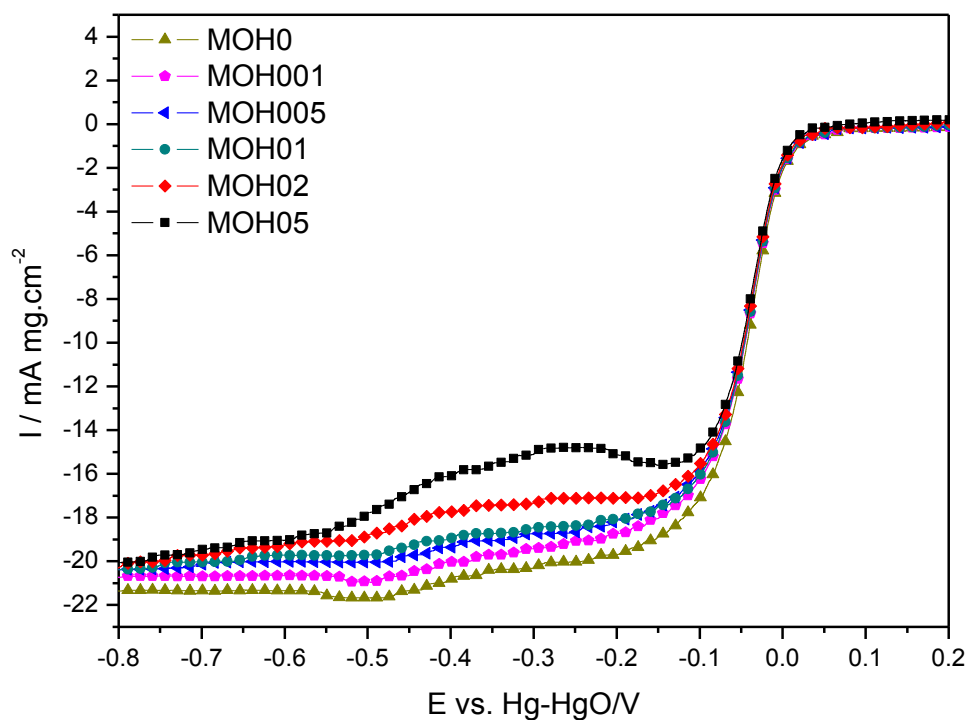


Figura 28. Curvas de polarização do eletrodo $\text{MnO}_2(\text{Pt/C})$ 30% para RRO na presença de metanol em diferentes concentrações em solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, saturado com O_2 , $\Omega = 1600 \text{ rpm}$ e $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A região compreendida no intervalo de potencial de $-0,6$ a $-0,1 \text{ V vs. Hg-HgO}$ apresenta-se conturbada e as densidades de corrente não se encontram bem definidas, e de acordo com o aumento da concentração de metanol na solução a perturbação se torna mais evidente. Esse fenômeno pode ser atribuído a resistência do catalisador a presença do metanol na solução, dessa forma o MnO_2 tem a ação de agente seletor permitindo a passagem do O_2 para que este se adsorva aos sítios ativos de Pt e MnO_2 e assim ocorra a transferência de elétrons e de certa forma MnO_2 também inibi a passagem do metanol e assim o envenenamento do catalisador não ocorre.

A Figura 29 mostra a comparação das curvas de polarização da RRO na presença de metanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a velocidade de disco rotatório de 1600 rpm para os catalisadores sintetizados. Foi observado que o catalisador que demonstrou maiores densidades de corrente para o efeito de cruzamento de metanol foi Pt/C e $\text{MnO}_2(\text{Pt}/\text{C})$ apresentou maior resistência a presença de metanol e conseqüentemente apresentou menores densidades de correntes para a oxidação de metanol.

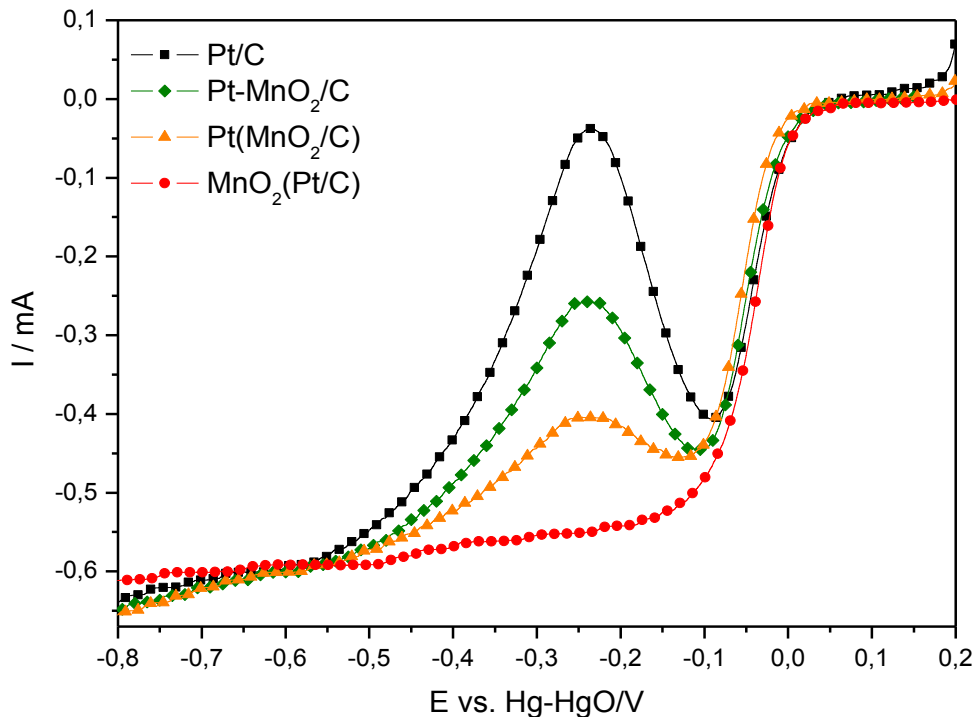


Figura 29. Curvas de polarização da RRO para os catalisadores sintetizados na presença de metanol a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, saturado com O_2 , $\Omega = 1600 \text{ rpm}$ e $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Observou-se que todos os catalisadores compósitos conseguiram manter o início da RRO próximo a $0,05 \text{ V vs. Hg-HgO}$. Os catalisadores de MnO_2 (MnO_2/C A; MnO_2/C B1; MnO_2/C B2) apresentaram potenciais iniciais para RRO próximo a $-0,05 \text{ V vs. Hg-HgO}$, sendo que MnO_2/C (A) foi o que apresentou maiores densidades de corrente para a RRO por isso MnO_2/C (A) foi escolhido para ser utilizado na composição dos catalisadores a base de Pt e MnO_2 .

Segundo Huang *et al.* [64] que utilizou $\text{Pt}/\text{MnO}_2/\text{GS}$ como catalisador para oxidação de metanol em células a combustível, constatou que a presença de MnO_2/GS aumentou substancialmente a atividade catalítica por unidade de superfície de Pt. Além disso, o potencial de oxidação correspondente $\text{Pt}/\text{MnO}_2/\text{GS}$ era inferior aos potenciais de oxidação dos

catalisadores de referência a uma dada densidade de corrente de oxidação, o que implica a oxidação de metanol catalisada mais facilmente sobre o Pt/MnO₂/GS. O autor ressalta ainda que o MnO₂ presente no catalisador facilita a oxidação de espécies intermediárias carbonosas em potenciais inferiores, como CO_{ads} adsorvido na superfície do eletrodo, na maioria dos casos responsável pelo envenenamento do catalisador, devido MnO₂ ser uma fonte abundante de hidroxilas.

5. CONCLUSÃO

Identificou-se que entre os catalisadores de MnO_2/C testados o que apresentou melhor desempenho foi o de MnO_2/C (A), que foi sintetizado a partir do sal precursor de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pelo método de impregnação e decomposição térmica, apresentando melhor densidades de corrente para RRO e melhor resposta para o efeito de cruzamento de metanol. Sendo assim, esse catalisador foi selecionado para fazer parte dos catalisadores compósitos a base de Pt e MnO_2 .

Dos catalisadores compósitos testados, $\text{MnO}_2(\text{Pt}/\text{C})$ mostrou ser eficiente para RRO e simultaneamente tolerante ao efeito de cruzamento de metanol. Dessa forma pode-se afirmar que os eletrodos compósitos a base de Pt e MnO_2 são catalisadores promissores para utilização em células a combustível de metanol direto, isso devido a resposta obtida para o efeito de cruzamento de metanol que evidenciaram a existência de um efeito sinérgico a ação conjunta das duas espécies químicas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KIRUBAKARAN, A.; JAIN S.; NEMA, R.K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 13, p. 2430–2440, 2009.
- [2] BAÑOS R.; AGUGLIARO F. M.; MONTOYA, F.G.; GIL, C.; ALCAYDE, A.; GOMEZ J. Optimization methods applied to renewable and sustainable energy: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v.15, p. 1753–1766, 2011.
- [3] FREY, G. W.; LINKE, D. M. Hydropower as a renewable and sustainable energy resource meeting global energy challenges in a reasonable way. *Energy Policy*. v. 30, p. 1261–1265, 2002.
- [4] POHEKAR, S. D.; RAMACHANDRAN, M. Application of multi-criteria decision making to sustainable energy planning—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 8, p. 365–381, 2004.
- [5] KAYGUSUZ K. Renewable and sustainable energy use in Turkey: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 6, p. 339–366, 2002.
- [6] WANG, J. J.; JING, Y. Y.; ZHANG, C. F.; ZHAO, J. H. Review on multi-criteria decision analysis aid in sustainable energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 13, p. 2263–2278, 2009.
- [7] LUND, H. Renewable energy strategies for sustainable development. *Energy*. v. 32, p. 912–919, 2007.
- [8] AHMAD, A. L.; YASIN, N. H. M.; DEREK, C. J. C.; LIM, J. K. Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 15, p. 584–593, 2011.
- [9] OMER, A. M. Energy, environment and sustainable development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 12 p. 2265–2300, 2008.
- [10] CHWIEDUK, D. Towards sustainable-energy buildings. *Applied Energy*. v. 76, p. 211–217, 2003.
- [11] WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. *Química Nova*. v. 23, p. 538-546, 2000.
- [12] CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fundamentals and Applications. *Fuel Cells*. v. 1 No. 1, 2001.
- [13] ARICÚ, A. S.; SRINIVASAN S.; ANTONUCCI, V. DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development. *FUEL CELLS*. v.1, No. 2, 2001.

- [14] BRUIJN, F. A.; DAM, V. A. T.; JANSSEN, G. J. M. Review: Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components. *FUEL CELLS*. v. 08, No. 1, p. 3-22, 2008.
- [15] HERMANN, A.; CHAUDHURI, T.; SPAGNOL, P. Bipolar plates for PEM fuel cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 30, p. 1297 – 1302, 2005.
- [16] SEGER, B.; KAMAT, P. V. Electrocatalytically Active Graphene-Platinum Nanocomposites. Role of 2-D Carbon Support in PEM Fuel Cells. *J. Phys. Chem. C*. v. 113, No. 19, p. 7990-7995, 2009.
- [17] LI, X.; SABIR, I. Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 30, p. 359 – 371, 2005.
- [18] DUTTA, S.; SHIMPALEE, S.; VAN ZEE, J. W. Three-dimensional numerical simulation of straight channel PEM fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry*. v. 30, p. 135-146, 2000.
- [19] SATIJA, R.; JACOBSON, D. L.; ARIF, M.; WERNER, S. A. In situ neutron imaging technique for evaluation of water management systems in operating PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*. v. 129, p. 238–245, 2004.
- [20] LITSTER, S.; MCLEAN, G. PEM fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources*. v. 130, p. 61–76, 2004.
- [21] COUTANCEAU, C.; DEMARCONNAY, L.; LAMY, C.; LEGER, J. M. Development of electrocatalysts for solid alkaline fuel cell (SAFC). *Journal of Power Sources*. v.156, p. 14–19, 2006.
- [22] MERCADO, H. R. C.; POPOV, B. N. Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*. v.155, p. 253–263, 2006.
- [23] SCHMITTINGER W.; VAHIDI, A. A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*. v. 180, p. 1–14, 2008.
- [24] JALANI, N. H.; DUNN, K.; DATTA, R. Synthesis and characterization of Nafion® - MO₂ (M = Zr, Si, Ti) nanocomposite membranes for higher temperature PEM fuel cells. *Electrochimica Acta*. v. 51, p. 553–560, 2005.
- [25] ZHAO, Y.; YU, H.; XIE, F.; LIU, Y.; SHAO, Z.; YI, B. High durability and hydroxide ion conducting pore-filled anion exchange membranes for alkaline fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, v. 269, p. 1–6, 2014.

- [26] WANG, J.; Li, S.; ZHANG, S. Novel Hydroxide-Conducting Polyelectrolyte Composed of an Poly(arylene ether sulfone) Containing Pendant Quaternary Guanidinium Groups for Alkaline Fuel Cell Applications. *Macromolecules*. v. 43, p. 3890–3896, 2010.
- [27] YU, E. H.; SCOTT, K. Direct methanol alkaline fuel cell with catalysed metal mesh anodes. *Electrochemistry Communications*. v. 6, p. 361–365, 2004.
- [28] VERMA, A.; BASU, S. Direct use of alcohols and sodium borohydride as fuel in an alkaline fuel cell. *Journal of Power Sources*. v. 145, p. 282–285, 2005.
- [29] CHEMPATH,S.; EINSLA,B. R.; PRATT,L. R.; MACOMBER, C. S.; BONCELLA,J. M.; RAU, J. A.; PIVOVAR, B. S. Mechanism of Tetra alkylammonium Head group Degradation in Alkaline Fuel Cell Membranes. *J. Phys. Chem. C*. v. 112, p. 3179-3182, 2008.
- [30] ADAMS, L. A.; POYNTON, S. D.; TAMAIN, C.; ROBERT, C. T. S.; VARCOE, J. R. A Carbon Dioxide Tolerant Aqueous-Electrolyte-Free nion-Exchange Membrane Alkaline Fuel Cell. *ChemSusChem*. v. 1, p. 79–81, 2008.
- [31] STOICA, D.; OGIER, L.; AKROUR, L.; ALLOIN, F.; FAUVARQUE, J. F. Anionic membrane based on polyepichlorhydrin matrix for alkaline fuel cell: Synthesis, physical and electrochemical properties. *Electrochimica Acta*. v. 53, p. 1596–1603, 2007.
- [32] KNIGHTS, S. D.; COLBOW, K. M.; ST-PIERRE, J.; WILKINSON, D. P. Aging mechanisms and lifetime of PEMFC and DMFC. *Journal of Power Sources*. v. 127 p. 127–134, 2004.
- [33] DILLON, R.; SRINIVASAN, S.; ARICÒ A. S.; ANTONUCCI, V. International activities in DMFC R&D: status of technologies and potential applications. *Journal of Power Sources*. v. 127, p. 112–126, 2004.
- [34] ABDELKAREEM, M. A.; MASDAR, M. S.; TSUJIGUCHI, T.; NAKAGAWA, N.; SAYED, E. T.; BARAKAT, N. A.M. Elimination of toxic products formation in vapor-feed passive DMFC operated by absolute methanol using air cathode filter. *Chemical Engineering Journal*. v. 240, p. 38–44, 2014.
- [35] RADEV, I.; KOUTZAROV, K.; LEFTEROVA, E.; TSOTRIDIS, G. Influence of failure modes on PEMFC stack and single cell performance and durability. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 38, p. 7133–7139, 2013.
- [36] EHTESHAMI, S. M. M.; CHAN, S. H. A review of electrocatalysts with enhanced CO tolerance and stability for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*. v. 93, p. 334–345, 2013.

- [37] HU, J. E.; LIU, Z.; EICHHORN, B. W.; JACKSON, G. S. CO tolerance of nano-architected Pt–Mo anode electrocatalysts for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 37, p. 11268–11275, 2012.
- [38] YAMANAKA, T.; TAKEGUCHI, T.; WANG, G.; MUHAMAD E. N.; UEDA, W. Particle size dependence of CO tolerance of anode PtRu catalysts for polymer electrolyte fuel cells *Journal of Power Sources*. v. 195, p. 6398–6404, 2010.
- [39] QI, Z.; KAUFMAN, A. CO-tolerance of low-loaded Pt/Ru anodes for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*. v. 113, p. 115–123, 2003.
- [40] MEKHILEF, S.; SAIDUR, R.; Safari, A.; Comparative study of different fuel cell technologies *Renew. Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 16, p. 981–989, 2012.
- [41] ZHOU, W.; GE, L.; CHEN, Z. G.; LIANG, F. L.; XU, H. Y.; MOTUZAS, J.; JULBE, A.; ZHU, Z. H. Amorphous Iron Oxide Decorated 3D Heterostructured Electrode for Highly Efficient Oxygen Reduction *Chemistry of Materials*. v. 23, p.4193-4198, 2011.
- [42] JIANG, R.; MOTON, E.; MCCLURE, J. P.; BOWERS, Z. A Highly Active and Alcohol-Tolerant Cathode Electrocatalyst Containing Ag Nanoparticles Supported on Graphene. *Electrochimica Acta*. v. 127, p. 146–152, 2014.
- [43] GARCIA, A. C.; LIMA F. H. B.; TICIANELLI, E. A.; 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.
- [44] 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.
- [45] MALDONADO, S.; STEVENSON, K. J. Influence of Nitrogen Doping on Oxygen Reduction Electrocatalysis at Carbon Nanofiber Electrodes. *J. Phys. Chem. B*. v. 109, p 4707–4716, 2005.
- [46] WANG, Y.; ZHANG, D.; LIU, H. Q. A study of the catalysis of cobalt hydroxide towards the oxygen reduction in alkaline media. *Journal of Power Sources*. v. 195, p. 3135-3139, 2010.
- [47] PENG B.; CHEN J. Functional materials with high-efficiency energy storage and conversion for batteries and fuel cells. *Coordination Chemistry Reviews*. v. 253, p. 2805–2813, 2009.

- [48] BIDAULT, F.; BRETT, D. J. L.; MIDDLETON, P. H.; BRANDON, N. P. Review of gas diffusion cathodes for alkaline fuel cells. *Journal of Power Sources*. v. 187, p. 39–48, 2009.
- [49] MA, S. B.; LEE, D. J.; ROEV, V.; IM, D.; DOO, S. G. Effect of porosity on electrochemical properties of carbon materials as cathode for lithium-oxygen battery. *Journal of Power Sources*. v. 244, p. 494-498, 2013.
- [50] EGAN, D. R.; PONCE DE LEÓN, C.; WOOD, R. J. K.; JONE, R. L. S.; STOKES, K. R. F. C. Developments in electrode materials and electrolytes for aluminium air batteries. *Journal of Power Sources*. v. 236, p. 293-310, 2013.
- [51] 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, 2013.
- [52] STAMENKOVIC, V. R.; FOWLER, B.; MUN, B. S.; WANG, G.; ROSS, P. N.; LUCAS, C. A.; MARKOVIC, N. M. Improved oxygen reduction activity on Pt₃Ni(111) via increased surface site availability. *Science*, v. 315, p. 493-497, 2007.
- [53] ZHANG, Q.; XIAO, Z.; FENG, X.; TAN, W.; QIU, G.; LIU F. α -MnO₂ nanowires transformed from precursor δ -MnO₂ by refluxing under ambient pressure: The key role of pH and growth mechanism. *Materials Chemistry and Physics*. v. 125, p. 678–685. 2011.
- [54] TANG, Q.; JIANG, L.; JIANG, Q.; WANG, S.; SUN, G. Enhanced activity and stability of a Au decorated Pt/PdCo/C electrocatalyst toward oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta*. p. 77, v. 104– 110, 2012.
- [55] LI, F.; WU, J.; QIN, Q.; LI, Z.; HUANG, X. Facile synthesis of γ -MnOOH micro/nanorods and their conversion to β -MnO₂, Mn₃O₄. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 492, p. 339–346, 2010.
- [56] YOUSEFI, T.; GOLIKAND, A. N.; MASHHADIZADEH, M. H.; AGHAZADEHC, M.; Facile synthesis of α -MnO₂ one-dimensional (1D) nanostructure and energy storage ability studies. *Journal of Solid State Chemistry*. v. 190, p. 202–207, 2012.
- [57] WANG, C.; DAIMON, H.; LEE, Y.; KIM, J.; SUN, S. H. Synthesis of Monodisperse Pt Nanocubes and Their Enhanced Catalysis for Oxygen Reduction. *J. Am. Chem. Soc.* v. 129, p. 6974-6975, 2007.
- [58] GARCIA, A. C.; TICIANELLI, E. A. Investigation of the oxygen reduction reaction on Pt-WC/C electrocatalysts in alkaline media. *Electrochimica Acta*. v. 106, p. 453-459, 2013.

- [59] LIN, Z.; JI, L.; WOODROOF, M. D.; ZHANG, X. Electrodeposited MnO_x /carbon nanofiber composites for use as anode materials in rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. v. 195, p. 5025–5031, 2010.
- [60] 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.
- [61] LEE, C. L.; CHIOU, H. P.; SYU, C. M.; WU, C. C.; Silver triangular nanoplates as electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Electrochemistry Communications*. v.12, p. 1609-1613, 2010.
- [62] WEI, Z. D.; JI, M. B.; HONG, Y.; SUN, C. X.; CHAN, S. H.; SHEN, P. K.; MnO_2 -Pt/C composite electrodes for preventing voltage reversal effects with polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*. v. 160, p. 246–251, 2006.
- [63] GULBINSKA, M. K.; SUIB, S. L. Vanadium-substituted porous manganese oxides with Li-ion intercalation properties. *Journal of Power Sources*. v. 196, p. 2149–2154, 2011.
- [64] HUANG, H.; CHEN, Q.; HE, M.; SUN, X.; WANG, X. A ternary Pt/ MnO_2 /graphene nanohybrid with an ultrahigh electrocatalytic activity toward methanol oxidation. *Journal of Power Sources*. v. 239, p. 189-195, 2013.
- [65] VIDAL-IGLESIAS, F. J.; SOLLA-GULLÓN, J.; MONTIEL, V.; ALDAZ, A. Errors in the use of the Koutecky–Levich plots. *Electrochemistry Communications*. v. 15, p. 42–45, 2012.
- [66] MASA, J.; MCAULEY, C. B.; SCHUHMANN, W.; COMPTON, R. G. Koutecky–Levich analysis applied to nanoparticle modified rotating disk electrodes: Electrocatalysis or misinterpretation? *Nano Research*. v. 7, No. 1, p. 71–78, 2014.
- [67] ZHANG, L.; LI, H.; ZHANG, J. Kinetics of oxygen reduction reaction on three different Pt surfaces of Pt/C catalyst analyzed by rotating ring-disk electrode in acidic solution. *Journal of Power Sources*, v. 255 p. 242-250, 2014.
- [68] CAO, Y. L.; YANG, H. X.; AI, X. P.; XIAO, L. F. The mechanism of oxygen reduction on MnO_2 -catalyzed air cathode in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. v. 557, p. 127–134, 2003.
- [69] 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 - MnO_2 : Influence of the crystalline structure on the reaction mechanism. *Electrochimica Acta*. v. 85, p. 423– 431, 2012.

- [70] LAI, Y.; LI, Y.; JIANG, L.; XU, W.; LV, X.; LI, J.; LIU, Y. Electrochemical behaviors of co-deposited Pb/Pb–MnO₂ composite anode in sulfuric acid solution – Tafel and EIS investigations. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. v. 671, p. 16–23, 2012.
- [71] JIANG, J.; DU, K.; CAO, Y.; PENG, Z.; HU, G.; DUAN, J. Syntheses of spherical LiMn₂O₄ with Mn₃O₄ and its electrochemistry performance. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 577, p. 138–142, 2013.
- [72] AHMED, K. A. M.; LI, B.; TAN, B.; HUANG, K. Urchin-like cobalt incorporated manganese oxide OMS-2 hollow spheres: Synthesis, characterization and catalytic degradation of RhB dye. *Solid State Sciences*. v. 15, p. 66-72, 2013.
- [73] QIU, G.; HUANG, H.; DHARMARATHNA, S.; BENBOW, E.; STAFFORD, L.; SUIB, S. L. Hydrothermal Synthesis of Manganese Oxide Nanomaterials and Their Catalytic and Electrochemical Properties. *Chemistry of Materials*. v. 23, p. 3892-3901, 2011.
- [74] CHENG, F.; SU, Y.; LIANG, J.; TAO, Z.; CHEN, J. MnO₂-Based Nanostructures as Catalysts for Electrochemical Oxygen Reduction in Alkaline Media. *Chemistry of Materials*. v. 22, p. 898-905, 2010.
- [75] CHENG, F.; SHEN, J.; JI, W.; TAO, Z.; CHEN, J. Selective Synthesis of Manganese Oxide Nanostructures for Electrocatalytic Oxygen Reduction. *ACS Applied Materials & Interfaces*. v. 1, p. 460-466, 2009.
- [76] XIAO, W.; WANG, D.; LOU, X. W. Shape-Controlled Synthesis of MnO₂ Nanostructures with Enhanced Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction. *Journal of Physical Chemistry C* v. 114 p. 1694-1700, 2010.
- [77] SUN, S.; WANG, W.; SHANG, M.; REN, J.; ZHANG, L. Efficient catalytic oxidation of tetraethylated rhodamine over ordered mesoporous manganese oxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. v. 320, p. 72–78, 2010.
- [78] DU, Y.; MENG, Q.; WANG, J.; YAN, J.; FAN, H.; LIU, Y.; DAI, H. Three-dimensional mesoporous manganese oxides and cobalt oxides: High-efficiency catalysts for the removal of toluene and carbon monoxide. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 162, p. 199–206, 2012.
- [79] DANG, T. D.; BANERJEE, A. N.; CHENEY, M. A.; QIAN, S.; JOO, S. W.; MIN B. K. Bio-silica coated with amorphous manganese oxide as an efficient catalyst for rapid degradation of organic pollutant. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. v. 106, p. 151– 157, 2013.

- [80] XIAO, Y.; ZHANG, Q.; YAN, J.; WEI, T.; FAN, Z.; WEI, F. Compressible aligned carbon nanotube/MnO₂ as high-rate electrode materials for supercapacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. v. 684, p. 32–37, 2012.
- [81] BIAN, J.; ZHANG, S.; ZHANG, J.; MIN, X.; LI, C. Supported manganese dioxide catalyst for seawater flue gas desulfurization application. *Chemical Engineering Journal*. v. 189–190, p. 57–61, 2012.
- [82] LI, K.; TANG, X.; YI, H.; NING, P.; XIANG, Y.; WANG, J.; WANG, C.; PENG, X. Research on manganese oxide catalysts surface pretreated with non-thermal plasma for NO catalytic oxidation capacity enhancement. *Applied Surface Science*. v. 264, p. 557–562, 2013.
- [83] CHEN, Y.; HONG, Y.; MA, Y.; LI, J. Synthesis and formation mechanism of urchin-like nano/micro-hybrid α -MnO₂. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 490, p. 331–335, 2010.
- [84] ROCHE, I.; SCOTT, E. K. Carbon-supported manganese oxide nanoparticles as electrocatalysts for oxygen reduction reaction (orr) in neutral solution. *Journal of Applied Electrochemistry*. v. 39, p. 197–204, 2009.
- [85] KIM, I. Y.; LEE, S. H.; HA, H. W.; KIM, T. W.; HAN, Y. S.; KANG, J. K.; LEE, D. H.; HWANG, S. J. Effects of synthesis temperature and precursor composition on the crystal structure, morphology, and electrode activity of 1D nanostructured manganese oxides. *Journal of Power Sources*. v. 195, p. 6101–6107, 2010.
- [86] BRENET, J. P. Electrochemical behaviour of metallic oxides. *Journal of Power Sources*. v. 4, p. 183–190, 1979.
- [87] LI, M.; ZHOU, W. P.; MARINKOVIC, N.S.; SASAKI, K.; ADZIC, R.R.; The role of rhodium and tin oxide in the platinum-based electrocatalysts for ethanol oxidation to CO₂. *Electrochimica Acta*. v. 104 p.454–461, 2013.
- [88] SIMON, D. E.; MORTON, R. W.; GISLASON, J. J. A close look at electrolytic manganese dioxide (emd) and the γ -MnO₂& ϵ -MnO₂ phases using rietveld modeling. Copyright ©JCPDS - International Centre for Diffraction Data 2004, *Advances in X-ray Analysis*, v. 47, p. 267–280, 2004.
- [89] LIMA, F. H. B.; CALEGARO, M. L.; TICIANELLI, E. A.; Investigations of the catalytic properties of manganese oxides for the oxygen reduction reaction in alkaline media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. v. 590 p. 152–160, 2006.