

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

LUDMILA GONÇALVES DE OLIVEIRA XAVIER

**PILHAS A COMBUSTÍVEL DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO DIRETO:
EFEITO DO MOLIBDÊNIO EM CÁTODOS A BASE DE PEROVSKITAS**

BELO HORIZONTE

2022

UFMG / ICEx / DQ.1.511

T. 689

LUDMILA GONÇALVES DE OLIVEIRA XAVIER

**PILHAS A COMBUSTÍVEL DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO DIRETO: EFEITO
DO MOLIBDÊNIO EM CÁTODOS A BASE DE PEROVSKITAS**

Versão final

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências – Química.

Orientador: Prof. Dr. Tulio Matencio

Coorientador: Prof. Dr. Luciano Andrey Montoro

BELO HORIZONTE

2022

Ficha Catalográfica

X3p
2022
T

Xavier, Ludmila Gonçalves de Oliveira.

Pilhas a combustível de peróxido de hidrogênio direto [manuscrito] : efeito do molibdênio em cátodos a base de perovskitas / Ludmila Gonçalves de Oliveira Xavier. 2022.

116 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Tulio Matencio.

Coorientador: Luciano Andrey Montoro.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 95-105.

Apêndices: f. 106-116.

1. Físico-química – Teses. 2. Células à combustível – Teses. 3. Água oxigenada – Teses. 4. Compostos de lantânio – Teses. 5. Estrôncio – Teses. 6. Redução (Química) – Teses. 7. Compostos de molibdênio – Teses. 8. Eletrodos – Teses. 9. Eletroquímica – Teses. 10. Microscopia eletrônica de varredura – Teses. 11. Raios X – Difração – Teses. 12. Espectroscopia de impedância – Teses. 13. Energia – Conversão – Teses. I. Matencio, Tulio, Orientador. II. Montoro, Luciano Andrey, Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

**"Pilhas a Combustível de Peroxido de Hidrogênio Direto: Efeito do Molibdênio em Catodos a Base de Perovskitas"**

Ludmila Gonçalves de Oliveira Xavier

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Tulio Matencio - Orientador
UFMGProf. Eduardo Henrique Martins Nunes
UFMGProf. Marcelo Machado Viana
UFMGProf. Eric Marsalha Garcia
UFSJProfa. Rose-Marie Belardi
UNIFEI

Belo Horizonte, 16 de setembro de 2022.

Documento assinado eletronicamente por **Tulio Matencio, Membro de comissão**, em 16/09/2022, às 18:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).Documento assinado eletronicamente por **Rose Marie Belardi, Usuária Externa**, em 16/09/2022, às 19:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Henrique Martins Nunes, Professor do Magistério Superior**, em 16/09/2022, às 19:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).Documento assinado eletronicamente por **Eric Marsalha Garcia, Usuário Externo**, em 18/09/2022, às 17:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Machado Viana, Professor do Magistério Superior**, em 18/11/2022, às 12:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1757206** e o código CRC **D8201245**.https://sei.ufmg.br/sei/controlador.php?acao=documento_imprimir_web&acao_origem=arvore_visualizar&id_documento=1888529&infra_sistema... 1/2

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha eterna gratidão a todos que, de alguma forma contribuíram para a concretização deste trabalho.

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me iluminado e guiado em todos os meus caminhos.

Aos meus queridos pais, Virma e Alri, minha mais profunda gratidão, por nunca medir esforços para que eu alcançasse meus objetivos. Agradeço por todo o esforço e apoio, pelo amor e compreensão incondicionais. Sem vocês não chegaria onde cheguei hoje.

Ao meu esposo, Alan, que sem seu amor, parceria e apoio incondicional, nada seria possível. Obrigada também à sua família, por todo carinho e apoio.

Aos meus amados filhos, Rafael e Laura, que com seus sorrisos e alegrias motivaram e mantiveram de pé, em todos os momentos.

Ao meu orientador, Tulio Matencio, pela orientação e apoio. Aqui, expresso minha gratidão e admiração, por tudo que é e que me ensinou. Agradeço imensamente cada orientação, cada discussão, cada momento que dedicou a me ensinar, por todo suporte e apoio para a realização desta tese e por seu exemplo como profissional e como pessoa.

Ao professor Luciano Montoro, pela disponibilidade na co-orientação durante o doutorado, pelo exemplo de professor e pesquisador.

Aos meus companheiros de laboratório e amigos, meus queridos “Lampacquianos”, obrigada por tudo.

Aos professores do Departamento de Química, que contribuíram muito para minha formação acadêmica e profissional. Em especial, agradeço ao professor Wagner e professora Luiza de Marillac, pelo carinho, apoio e solidariedade.

Ao Departamento de Química da UFMG pela infraestrutura e equipe que possibilitaram, de forma direta e indiretamente, a realização deste trabalho.

Ao CNPQ, CAPES e FAPEMIG pelo auxílio financeiro concedida.

A todos que estiveram comigo nessa jornada. Agradeço imensamente por tudo e desejo o melhor em suas vidas.

Muito obrigada!

Resumo

As pilhas a combustível são dispositivos que convertem diretamente energia química, entre um combustível e um comburente, em energia elétrica e calor. Na aplicação desta tecnologia são utilizados biocombustíveis renováveis e muitas vezes o oxigênio como comburente. Todavia, o uso do oxigênio pode ser dificultado em alguns ambientes, devido a necessidade de armazenamento, e nesses casos, pode-se utilizar o peróxido de hidrogênio. Este trabalho estuda a utilização do peróxido de hidrogênio, por este ter armazenamento mais simplificado e pode ser utilizado como comburente, e em alguns casos, como combustível. A configuração utilizada é a do tipo de pilha a combustível de líquido direto, PCLD, e opera em temperaturas mais baixas. Neste trabalho, foram realizadas modificações no cátodo da pilha de peróxido de hidrogênio direto, em meio básico, a fim de melhorar seu desempenho. Para isso, foi avaliado a influência de óxidos mistos de molibdênio com estrôncio e lantânio, juntamente com a perovskita manganita de lantânio dopada com estrôncio, LSM, na reação de redução do peróxido de hidrogênio, RRPH, à temperatura entre 30° e 35° C. Foram produzidos eletrodos suportados em tecido de carbono, com e sem a presença do molibdênio, que foram caracterizados frente a suas características físicas e eletroquímicas, por microscopias, perfilografia, difração de raio-X, voltametria eletrônica de varredura, espectroscopia dispersiva de raio-X e de impedância eletroquímica. Foi observado um recobrimento completo e resistente as medidas eletroquímicas em todas as amostras, e uma influência positiva dos óxidos de molibdênio, no desempenho eletroquímico, para a reação de redução do peróxido de hidrogênio, quando comparado com os óxidos sem molibdênio, apresentando densidade de corrente 32% maior, uma área eletricamente ativa cerca de 43% maior e uma leve melhora na potência da pilha de peróxido de hidrogênio direto.

Palavras-chave: Reação de Redução do Peróxido de Hidrogênio. Pilha à Combustível de Líquido Direto. Manganita de lantânio dopada com estrôncio. Molibdênio.

Abstract

Fuel cells are devices that directly convert chemical energy, between a fuel and an oxidizer, into electrical energy and heat. In the application of this technology, renewable biofuels are used and often oxygen as an oxidizer. However, the use of oxygen can be difficult in some environments, due to the need for storage, and in these cases, hydrogen peroxide can be used. This work studies the use of hydrogen peroxide, as it has a more simplified storage and can be used as an oxidizer, and in some cases, as a fuel. The configuration used is the direct liquid fuel cell type, PCLD, and operates at lower temperatures. In this work, modifications were made to the cathode of the direct hydrogen peroxide cell, in basic medium, in order to improve its performance. For this, the influence of mixed oxides of molybdenum with strontium and lanthanum was evaluated, together with the perovskite lanthanum manganite doped with strontium, LSM, on the reduction reaction of hydrogen peroxide, RRPH, at a temperature between 30° and 35° C. Electrodes supported on carbon fabric, with and without the presence of molybdenum, were produced, which were characterized according to their physical and electrochemical characteristics, by microscopy, profilography, X-ray diffraction, scanning electron volametry, dispersive ray-ray spectroscopy. X and electrochemical impedance. A complete and resistant coating to electrochemical measurements was observed in all samples, and a positive influence of the molybdenum oxides, in the electrochemical performance, for the hydrogen peroxide reduction reaction, when compared with the oxides without molybdenum, presenting current density 32% larger, an electrically active area about 43% larger, and a slight improvement in direct hydrogen peroxide stack power.

Keywords: Hydrogen peroxide Reduction Reaction. Direct Liquid Fuel Cell. LSM. Molybdenum.

Lista de figuras

Figura 1: Matriz energética (a) e elétrica (b) utilizada no Brasil em 2020	17
Figura 2: Esquema básico adaptado de funcionamento das pilhas a combustível (STEELE, 2001)	22
Figura 3 Ilustração da estrutura cristalina do tipo perovskita	29
Figura 4: Esquema de síntese dos pós cerâmicos. Sendo para $X= 0$ (LSM); $X=0,2$ (LSMMO).....	40
Figura 5: Diagrama esquemático do processo de deposição por imersão.....	43
Figura 6: Eletrodo produzido a partir dos pós sintetizados, negro de fumo e PVDF, suportado pelo tecido de carbono.	45
Figura 7: Variação de um potencial aplicado em função do tempo. Adaptado de BRETT, 1993.....	50
Figura 8: Voltamograma cíclico, onde E_{pc} representa o potencial do pico catódico, E_{pa} , o potencial de pico anódico, I_{pc} a corrente do pico catódico e I_{pa} , a corrente do pico catódico..	51
Figura 9: Circuito equivalente de Randles para modelagem de reações eletroquímicas interfaciais na presença de difusão linear semi-infinita de partículas eletroativas para eletrodos planos.	52
Figura 10: Diagrama de impedância eletroquímica no plano Nyquist	57
Figura 11: Circuito equivalente obtido para uma medida eletroquímica.....	57

Figura 12: Curvas termogravimétricas da resina precursora do pó de (a) LSM e (b) LSMMO obtido pela rota Pecinni.....	63
Figura 13: Padrões DRX de pós de eletrodos LSM e LSMMO.....	65
Figura 14: Gráficos de refinamento final de Rietveld para a) LSM (p1 = $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ e p2 = La_2O_3) e b) LSMMO (p1 = $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$, p2 = SrMoO_4 e p3 = La_2MoO_6).....	66
Figura 15: Padrões DRX de pós de eletrodos SrMo e LaMo	67
Figura 16: Imagens MEV do (a) tecido de carbono, e dos eletrodos depositados (b) LSM e (c) LSMMO.....	71
Figura 17: Análise de microscopia eletrônica de varredura associada a espectroscopia dispersiva em energia dos eletrodos LSM (a), LSMMO (b), após a aplicação de 50 ciclos.	72
Figura 18: Imagem MEV do eletrodo LSMMO (a), acompanhado do mapeamento químico (b-e) realizado por EDS, antes da polarização e após polarização (f-j).....	73
Figura 19: Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão dos eletrodos em 0,4 M KOH e 0,1 M H_2O_2 (x SHE).....	75
Figura 20: Voltamogramas cíclicos de (a) LSM e LSMMO sem H_2O_2 , eletrodos de tecido de carbono, LSM e LSMMO com H_2O_2 , (b) LaMo e SrMo sem e com H_2O_2 . A 0,40 mol.L ⁻¹ de KOH e 0,10 mol.L ⁻¹ de H_2O_2 , e 20 mV.s ⁻¹ . Potencial / V vs. 0,1 mol.L ⁻¹ KCl.....	77

Figura 21: Varredura catódica do LSM e do LSMMO, no eletrólito de KOH 0,5 molL ⁻¹ borbulhado em N ₂ , na região de potencial de 0,04 V a -0,05 V na taxa de varredura de 20 mVs ⁻¹	79
Figura 22: Voltamogramas cíclicos em diferentes taxas de varredura do eletrodo LSMMO (a) e LSM (b) medidos em 0,10 molL ⁻¹ H ₂ O ₂ com KOH 0,40 molL ⁻¹ , a relação entre a densidade de corrente de pico catódica e a raiz quadrada da taxa de varredura de o eletrodo LSMMO (c) e LSM (d). Potencial / V vs. 0,1 molL ⁻¹ KCl.	80
Figura 23: Análise das curvas de troca do Tafel para LSM e LSMMO, medidos em solução de KOH 0,40 molL ⁻¹ e solução de H ₂ O ₂ 0,10 molL ⁻¹ . Uma taxa de varredura de 20 mVs ⁻¹	81
<i>Figura 24: Voltamogramas cíclicos do LSMMO (a) e densidade de corrente de pico (b) em função das concentrações de H₂O₂ em 0,40 molL⁻¹ KOH; Velocidade de varredura: 20 mVs⁻¹ e Potencial / V vs. 0,1 molL⁻¹ KCl.</i>	<i>84</i>
<i>Figura 25: Representação esquemática da montagem da célula de compartimento único no sistema de dois eletrodos usando eletrodos LSM ou LSMMO como cátodos e uma placa de níquel como ânodo.</i>	<i>85</i>
Figura 26: Montagem da pilha de peróxido de hidrogenio direto.....	86
Figura 27: Gráfico de Nyquist de pilha direta de peróxido de hidrogênio de compartimento único usando uma placa de níquel como catalisador de ânodo e vários catalisadores de cátodo (LSM e LSMMO). No topo do diagrama de Nyquist está o circuito equivalente do sistema.	87

Figura 28: Densidade de potencial e potência da célula de combustível após polarização.....89

Lista de tabelas

Tabela 1: Densidade de energia teórica e tensão de pilhas a combustível de líquido direto.	25
Tabela 2: Componentes para a produção dos pós eletrocatalíticos.....	39
Tabela 3: Equipamentos utilizados para o preparo dos materiais.....	41
Tabela 4: Componentes para a produção das suspensões de eletrocatalisadores. .	43
Tabela 5: Diagramas de impedância no plano Nyquist e seus circuitos equivalentes (KIM, 2005).....	59
Tabela 6: Parâmetros estatísticos do refinamento de Rietveld de amostras LSM e LSMMO e dados de cristal.	68
Tabela 7: Parâmetros estatísticos para o estudo de rugosidade de eletrodos LSM e LSMMO apoiados em tecido de carbono.	70
Tabela 8: Coeficientes de curvas e inclinações de Tafel de regiões anódicas e catódicas para eletrodos LSM e LSMMO suportados em tecido de carbono.	82
Tabela 9: Parâmetros EIE para a pilha a combustível de peróxido de hidrogênio direto de compartimento único usando placa de níquel como catalisador anódico e catalisadores catódicos LSM e LSMMO.....	91

Lista de abreviaturas

BET	Método de Brunauer, Emmett e Teller
C_{dl}	Capacitância da dupla camada
CPE	Elemento de fase constante
DRX	Difração de raio X
EDS	Espectroscopia dispersiva em energia
EIE	Espectroscopia de Impedância eletroquímica
LSM	Manganita de lantânio dopada com estrôncio
LSMMO	Manganita de lantânio dopada com estrôncio e óxidos mistos de molibdênio com estrôncio ou lantânio.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PCLDs	Pilhas a combustível de líquido direto
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
L	Fator de rugosidade
R_{ct}	Resistência a transferência de carga
RRO	Reação de redução do oxigênio
RRPH	Reação de redução do peróxido de hidrogênio
R_s	Resistência ôhmica
A_s	Parâmetro estatístico da altura média aritmética
S_{dr}	Parâmetro estatístico para razão da área interfacial desenvolvida
SHE	Eletrodo padrão de hidrogênio

S_{ku}	Parâmetro estatístico de curtose
S_z	Parâmetro estatístico da altura máxima
W	Elemento Warburg
Z	Impedância
θ_s	Ângulo de contato estatístico
PCA	Potencial de circuito aberto

SUMÁRIO

1.	Introdução, Objetivos e Relevância	17
1.1.	Introdução	17
1.2.	Estrutura da tese	18
1.3.	Objetivos	19
1.3.1.	Objetivos específicos.....	19
1.4.	Relevância do trabalho.....	20
2.	Revisão bibliográfica	21
2.1.	Pilhas a combustíveis.....	21
2.2.	Pilhas a combustível de líquido direto	24
2.2.1.	Pilhas a combustível de H ₂ O ₂ / H ₂ O ₂ direto.....	26
2.2.1.1.	H ₂ O ₂ como oxidante.....	27
2.2.1.2.	H ₂ O ₂ como combustível	27
2.3.	Eletrocatalisadores de óxidos mistos	28
2.3.1.	Perovskitas	29
2.3.2.	Molibdênio	30
2.4.	Influência no desempenho das pilhas a combustível	31
2.4.1.	Energia Livre de Gibbs e Potencial de Nernst.....	31
2.4.2.	Eficiência das Pilhas.....	33
2.4.3.	Parâmetros de Operação	37
3.	Materiais e métodos	38

3.1. Materiais.....	38
3.1.1. Síntese dos materiais eletrocatalíticos	38
3.1.2. Análise térmica	41
3.1.3. Preparo dos eletrodos	42
3.1.4. Deposição dos materiais catalíticos no tecido de carbono	43
3.2. Métodos de caracterização	45
3.2.1. Caracterização morfológica e estrutural	45
3.2.1.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva em energia (EDS).....	46
3.2.1.2. Difração de raios-X	47
3.2.1.3. Adsorção de gás N ₂ (BET) e fator de rugosidade	47
3.2.2. Caracterização eletroquímica	49
3.2.2.1. Voltametria Cíclica	50
3.2.2.2. Efeito da velocidade de varredura e concentração de H ₂ O ₂	53
3.2.2.3. Impedância eletroquímica	54
3.2.3. Teste de desempenho em célula de um único compartimento	61
4. Resultados e discussão.....	61
4.1. Efeito da temperatura no processo de calcinação.....	61
4.2. Avaliação microestrutural e morfológica.....	64
4.2.1. Difração de raio X (DRX).....	64
4.2.2. Área superficial.....	68
4.2.3. Morfologia.....	70

4.3. Desempenho eletroquímico.....	74
4.3.1. Avaliação de potencial.....	74
4.3.2. Propriedades eletrocatalíticas	75
4.3.3. Resistência a polarização e corrente de troca.....	78
4.3.4. Efeito da taxa de varredura para atividade eletrocatalítica.....	79
4.3.5. Efeito da concentração de H ₂ O ₂ no RRPH no eletrodo LSMMO.....	82
4.3.6. Teste de desempenho da pilha em compartimento único	85
5. Considerações finais	92
Referências	95
Apêndices.....	106

1. Introdução, Objetivos e Relevância

1.1. Introdução

No Brasil, há uma ampla variedade de fontes energéticas, figura 1, e cerca de 46% são renováveis (EPA, 2021), destacando-se as oriundas da cana-de-açúcar, valores bem superiores quando comparado às fontes energéticas utilizadas em todo o mundo, que chega a cerca de 16% (IEA, 2021). Quando se trata de matriz elétrica, o Brasil se destaca ainda mais, sendo 83% da energia elétrica consumida oriunda de fontes renováveis (EPE, 2021), principalmente a de origem hídrica. Entretanto, em 2021 o Brasil passou pela pior crise hídrica dos últimos 90 anos, que gerou uma grave crise energética, ocasionando um agravamento da situação econômica do país (CNN Brasil, 2021), além de outras crises associadas aos combustíveis fósseis, que são a base do transporte e abastecimento do país (FOLHA DE SÃO PAULO, 2018).

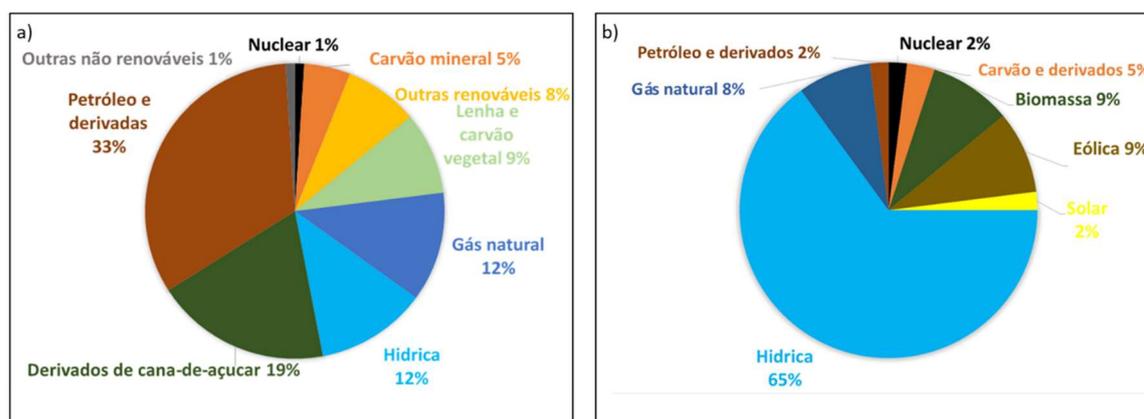


Figura 1: Matriz energética (a) e elétrica (b) utilizada no Brasil em 2020 (BEM, 2021)

Tais eventos mostram a fragilidade do sistema energético frente às sazonalidades climáticas e a dependência de combustíveis fósseis para geração de riquezas e desenvolvimento do país (CNN, 2022).

Nesse contexto, as pilhas a combustível se mostram como uma alternativa eficiente de geração de energia limpa, estável e podem ser instrumentos de descentralização da produção energética (JIAMIN, 2022; AWAY, 2022; MOTOR24, 2020; IRSHAD, 2016).

As pilhas ou células a combustível são dispositivos de conversão de energia química em energia elétrica por meio da utilização de um combustível fornecido ao

ânodo e um agente oxidante fornecido no cátodo, de forma eficiente para a geração de eletricidade e calor em situações específicas (FLORIO, 2004).

Uma das tecnologias de interesse é a pilha a combustível de líquido direto que, por operarem em temperaturas baixas, permitem aplicações mais amplas como na automobilística e ambientes com baixa disponibilidade de oxigênio, por exemplo (ONG, 2017).

Esse trabalho foi realizado, fim de se obter um material catalítico que atuasse na reação de redução do peróxido de hidrogênio, que permitisse que a reação ocorresse em temperaturas entre 25 °C e 40 °C, com baixo custo, e são apresentados a síntese e caracterização física e eletroquímica de catalisadores a base de manganita de lantânio dopada com estrôncio, LSM, na presença de óxidos mistos molibdênio e obem-se uma boa performance na reação de redução do peróxido de hidrogenio em uma pilha de líquido direto.

1.2. Estrutura da tese

O capítulo 1 desta tese contempla uma breve introdução, contextualizando o trabalho na área de pilhas a combustível, o objetivo do trabalho, tanto geral como específicos, e sua relevância no cenário atual no que tange à busca por tecnologias de geração de energia sustentável.

No capítulo 2 é apresentada a revisão da literatura, no qual é mostrado os tipos de pilhas a combustível, destacando as pilhas a combustível de líquido direto e o uso do peróxido de hidrogênio nas pilhas a combustível. Além disso, este capítulo inclui uma revisão sobre os eletrocatalisadores mistos do tipo perovskitas e o uso de óxidos de molibdênio em processos eletrocatalíticos.

No capítulo 3 são apresentados os materiais e métodos utilizados nessa tese, destacando os métodos eletroquímicos de voltametria e de impedância eletroquímica, principais métodos utilizados para caracterizar os materiais com propriedades eletroquímicas.

No capítulo 4 são apresentados os resultados de caracterização microestrutural, morfológica e eletroquímica dos materiais produzidos para uma pilha

de hidrogênio direto. As medidas eletroquímicas são analisadas de forma comparativa entre os catalizadores de óxido misto do tipo perovskita, com e sem a presença do molibdênio.

No capítulo 5 são apresentadas as considerações finais desta tese e no capítulo 6 estão as referências bibliográficas utilizadas neste trabalho.

1.3. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal desenvolver cátodos baseados na perovskita manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM), na presença de molibdênio e avaliar a influência deste em pilhas a combustível de peróxido de hidrogênio direto. Diferentes tipos de eletrodos serão estudados a fim de otimizar o desempenho da pilha;

1.3.1. Objetivos específicos

- Desenvolver perovskitas, do tipo manganitas de lantânio dopadas com estrôncio (LSM), na presença de molibdênio, a fim de intensificar as propriedades de transporte e eletro catalíticas dos eletrodos da pilha;
- Desenvolver metodologias eficientes para a síntese dos eletrodos;
- Caracterizar os eletrodos otimizando morfologia e propriedades eletroquímicas;
- Realizar medidas elétricas da meia pilha cátodo / eletrólito e avaliar suas respostas para a finalidade proposta;

1.4. Relevância do trabalho

Este trabalho está inserido em uma importante temática mundial, a produção de energia limpa, renovável e sustentável. Os estudos para o desenvolvimento de pilhas a combustível, nos seus mais diversos modelos e aplicações, são de grande contribuição tecnológica e são cruciais para a sustentabilidade econômica e a proteção do meio ambiente. Atualmente, muitas ações mundiais são realizadas a fim de diminuir os efeitos nocivos ao ambiente e à humanidade do uso tão longínquo de fontes fósseis. Exemplo disso é o *Acordo de Paris, 2015* na conferência mundial do Clima e a Agenda 2030 proposta pela Organização das Nações Unidas (ONU), em seu Objetivo 13: Ação climática (Ministério do Meio Ambiente, 2018).

O Brasil, assim como vários outros países signatários da ONU, se comprometeu a cumprir as metas e objetivos propostos e já apresenta um avanço significativo em relação ao restante do mundo (EPE, 2021). Entretanto, a sazonalidade dos recursos energéticos renováveis coloca o país em posições desfavoráveis em alguns períodos do ano, pelo uso em alternância de matrizes energéticas renováveis e não renováveis. Além disso, ainda há uma clara dependência de combustíveis fósseis, principalmente na indústria automobilística e em regiões distantes dos grandes centros urbanos.

As pilhas a combustível são uma alternativa para diminuir ou até mesmo erradicar o uso de fontes não renováveis, se utilizadas em codominância aos modelos energéticos renováveis hoje aplicados em larga escala no país e no mundo. Levando em consideração sua versatilidade, é um modelo que pode ser adaptado à necessidade de cada região, planta industrial ou doméstica (MANIAM, 2022).

2. Revisão bibliográfica

2.1. Pilhas a combustíveis

Pilhas a combustível, ou pilhas a combustível, são dispositivos que convertem energia química, gerada por uma reação eletroquímica, em energia elétrica, utilizando um combustível, que é fornecido ao ânodo, e um agente oxidante, fornecido no cátodo, sendo um método altamente eficiente de geração de eletricidade e, em alguns casos, de calor (FLORIO, 2004). Os combustíveis mais utilizados são hidrogênio e substâncias que geram hidrogênio, neste caso, ocorrem processos que convertem o combustível em hidrogênio, chamados de reforma, dentro (reforma interna) ou fora (reforma externa) da pilha. Caso o hidrogênio puro seja utilizado como combustível, o único resíduo da reação será água (AMADO, 2007).

Embora as pilhas a combustível, em princípio, podem trabalhar com uma grande variedade de combustíveis e oxidantes, o maior interesse atual são as pilhas que trabalham com combustíveis comuns (ou seus derivados) ou o hidrogênio como redutor e ar atmosférico como oxidante (CHU, 2012).

A estrutura básica de uma pilha a combustível consiste na utilização de um eletrólito que separa os dois compartimentos, ficando de um lado o ânodo (eletrodo onde se dá a oxidação) e do outro lado o cátodo (eletrodo onde se dá a redução) (MARTINS, 2009). A figura 2 ilustra esquematicamente uma pilha a combustível e alguns exemplos de pilhas mais comumente empregadas.

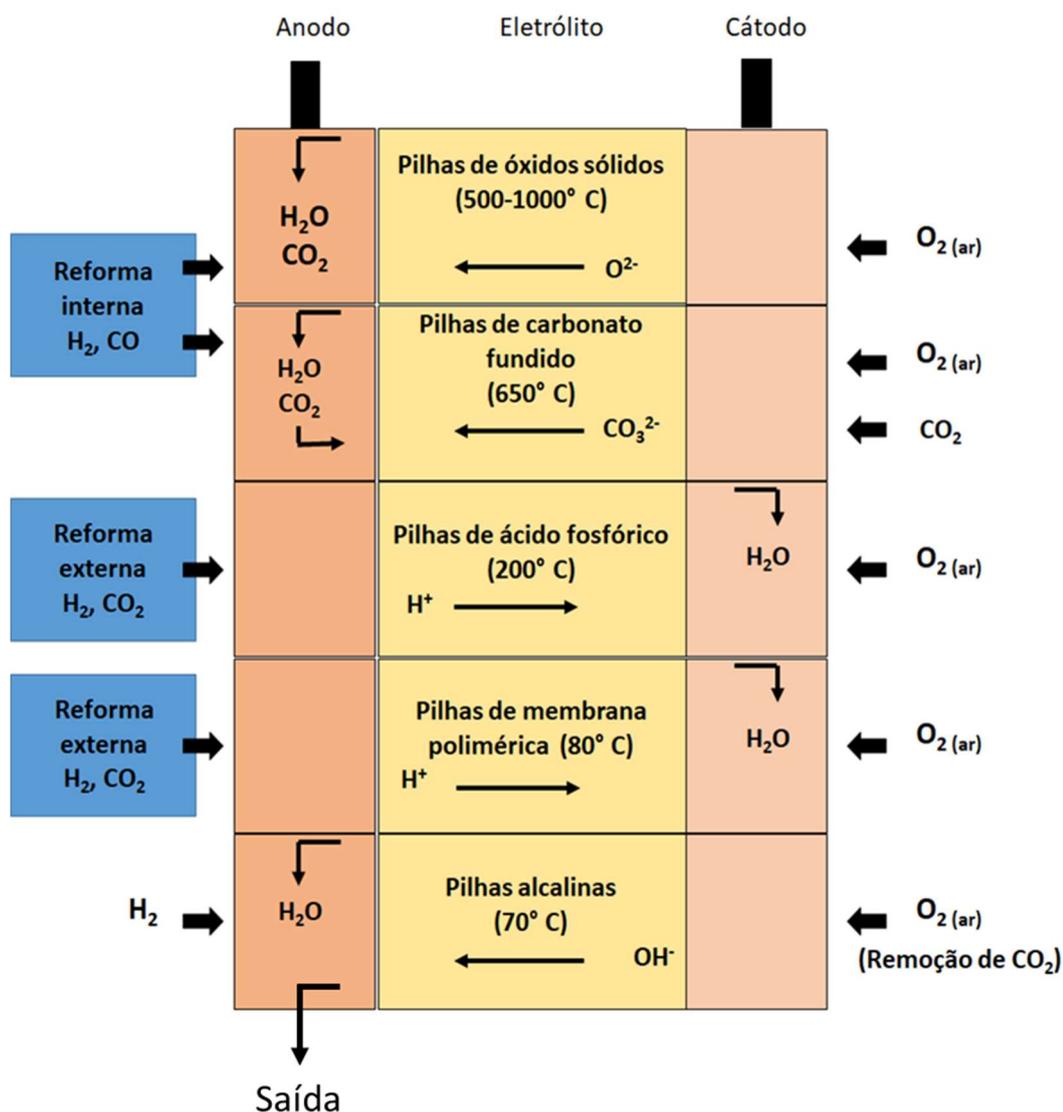


Figura 2: Esquema básico adaptado de funcionamento das pilhas a combustível (STEELE, 2001)

Normalmente, o combustível é alimentado de forma contínua no lado do ânodo (eletrodo negativo) e o oxidante é alimentado no cátodo (eletrodo positivo). As reações eletroquímicas ocorrem na superfície dos eletrodos produzindo corrente elétrica liberada através do circuito externo (MOURE, 2015). Assim, uma pilha a combustível é similar a uma bateria típica em muitos aspectos, entretanto a bateria é um dispositivo no qual toda a energia disponível é armazenada na forma dos reagentes presente nos seus eletrodos, enquanto, a pilha a combustível é um dispositivo de conversão de energia, no qual o combustível e o oxidante são alimentados continuamente. Assim,

há produção de energia enquanto houver fornecimento de combustível (JIAMIN, 2022; MOURE, 2015; AN, 2013; TAKEHISA, 2004; LI, 2006; MIHN, 2004).

Basicamente, as pilhas a combustível se diferenciam pelo tipo de eletrodo e por suas temperaturas de operação como, também, representada na figura 2 (STEELE, 2001).

Uma parte crítica da maioria das pilhas a combustível é a denominada interface trifásica, que corresponde às regiões microscópicas onde ocorrem as reações eletroquímicas (WACHSMAN, 2011). Estas são encontradas principalmente nas interfaces eletrodos / eletrólito. Para estas regiões serem consideradas ativas, devem estar expostas ao reagente (combustível ou comburente) e em contato elétrico com o eletrodo, e ainda em contato com o eletrólito, além de conter eletrocatalisadores, que são os materiais presentes nos eletrodos que promovem as reações de catálise eletroquímica, para que a reação ocorra numa taxa desejada. A densidade destas regiões e a natureza dessas interfaces têm um papel crucial no desempenho eletroquímico das pilhas. Um dos desafios é criar um maior número de centros ativos catalíticos na interface que estejam eletricamente ligados aos eletrodos e ionicamente ao eletrólito (WACHSMAN, 2011).

O desempenho das pilhas a combustível tem sido melhorado substancialmente. Esta evolução resultou de melhorias das interfaces, da redução da espessura do eletrólito e do estudo e desenvolvimento de novos materiais para os eletrodos, os quais ampliaram também a gama operacional de temperaturas das pilhas (WACHSMAN, 2011; ARCHER, 2018, MANIAN, 2022).

O eletrólito não só transporta os reagentes iônicos para o eletrodo, como também conduz a carga iônica entre os eletrodos, e assim, completa o circuito elétrico da pilha. Também funciona como uma barreira física para evitar que os fluxos de combustível e da solução oxidante sejam diretamente misturados (WACHSMAN, 2011).

Para avaliar a eficiência de uma pilha a combustível, os parâmetros utilizados deverão encontrar-se normalizados. Para termos de comparação dos eletrodos e eletrólitos em pilhas a combustível, o valor mais usual é a densidade de corrente, em

$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, e a tensão operacional da pilha, que é dada em volts, (V). O produto destes dois parâmetros é a potência por unidade de área, normalmente conhecido como potência específica dada em $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (LARMINIE, 2003).

O desempenho de uma pilha a combustível é sempre gradual, e sua potência decai conforme o tempo de uso dos eletrodos e do eletrólito. Desta forma, a comparação por tempo de vida é complexa e difícil de ser determinada, pois medidas de engenharia padrão, como o tempo médio entre falhas, não se aplica de forma desejável. Para a indústria, a comparação entre pilhas a combustível se dá pelo custo por quilowatt e / ou pela potência específica produzida (LARMINIE, 2003).

Nas últimas décadas, uma outra conformação de pilhas a combustível vem ganhando destaque em estudos, a pilha a combustível de líquido direto, por exibir grande potencial na indústria automobilística e em sistemas remotos com baixa disponibilidade de ar atmosférico, sistemas onde as demais pilhas têm seu uso limitado (ONG, 2017) .

2.2. Pilhas a combustível de líquido direto

As pilhas a combustível de líquido direto, do inglês, *Direct Liquid Fuel Cells* (DLFCs), diferem-se das demais por não necessitar do processo de reforma. Nessa configuração, o combustível reage diretamente no dispositivo, sem a necessidade de hidrogênio (SOUNDARARAJAN, 2012). Nesses casos, além do oxigênio, o peróxido de hidrogênio também é utilizado como comburente e a temperatura de operação varia entre 40°C e 110°C (SANTOS, 2015).

Diferentes líquidos têm sido estudados como combustíveis como etanol (SOUNDARARAJAN, 2012; JABLONSKI, 2012), metanol (ZAINOODIN, 2014; XING, 2010), etileno glicol (YANG, 2015; LIVSHITS, 2006), glicerol (ZHANG, 2013; HAN, 2014), ácido fórmico (RICE, 2003; ASLAM, 2012), hidrato de hidrazina (SAKAMOTO, 2013; SEROV, 2010), entre outros. Entretanto, muitos destes líquidos promovem a formação de carbonatos, que envenenam as pilhas. Existe também a necessidade de empregar eletrocatalisadores compostos por metais nobres para aumentar as velocidades das reações eletroquímicas que acontecem nos eletrodos durante o

funcionamento das pilhas (ANTOLINI, 2010; SHUKLA, 2004; ANTOLINI, 2007; SANLI, 2013).

A tabela 1 apresenta características de desempenho dos principais tipos de pilhas a combustível de líquido direto. Este trabalho limitasse a desenvolver um cátodo que apresentasse uma melhoria na performance da pilha, mas é importante compreender a pilha como um todo.

Tabela 1: Densidade de energia teórica e tensão de pilhas a combustível de líquido direto.

Pilha	Produtos	Número de elétrons	E° / V	Densidade de energia Wh / L	
				Puro	Solução
H ₂ líquido	H ₂ O	2	1,23	2350	
Etileno glicol	CO ₂ + H ₂ O	10	0,87	1652	168 (1,0 molL ⁻¹)
Metanol	CO ₂ + H ₂ O	8	1,17	5897	305 (2,0 molL ⁻¹)
Etanol	CO ₂ + H ₂ O	12	1,14	6307	915 (3,0 molL ⁻¹)
Glicerol	CO ₂ + H ₂ O	14	1,21	5965	
Ácido fórmico	CO ₂ + H ₂ O	2	1,45	2103	1190 (10,0 molL ⁻¹)
Hidrato de hidrazina	N ₂	4	1,56	4269	873 (4,0 molL ⁻¹)

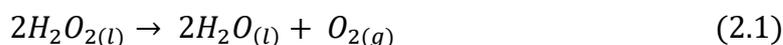
Adaptado de Ong. E col. (2017)

O potencial teórico de uma pilha desse tipo, potencial medido entre ânodo e cátodo da pilha, está na faixa de 1,06 a 1,11 V, o que resulta em densidades de energia teóricas de 1600 a 2200 Wh/L, que são comparáveis com aquelas do hidrogênio líquido (2540 Wh / L) (ONG, 2017).

2.2.1. Pilhas a combustível de H₂O₂ / H₂O₂ direto

O peróxido de hidrogênio é um líquido amplamente utilizado na indústria em diversas aplicações. Antigamente, sua produção era feita a partir da eletrólise aquosa do ácido sulfúrico, subproduto da obtenção de combustíveis fósseis (ANOLINI, 2010), entretanto, a necessidade de produção em larga escala levou ao desenvolvimento de rotas sintéticas mais verdes e econômicas (WENDERICH, 2020). Atualmente, o peróxido de hidrogênio é produzido a partir da redução de uma antraquinona por hidrogenação gerando a antrahidroquinona que, por sua vez, sofre uma auto-oxidação para regenerar a antraquinona de partida e peróxido de hidrogênio (SHUKLA, 2004) ou por eletrólise da água (SOUSA, 2022)

A decomposição do H₂O₂ pode ocorrer de forma homogênea, representada pela equação 2.1, ou heterogênea, que envolve uma reação eletroquímica. Essas reações são dependentes do pH do meio, concentração e temperatura (ANOLINI, 2007).

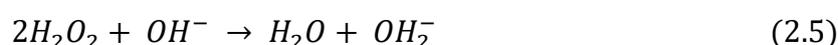


A decomposição eletroquímica do peróxido segue diferentes mecanismos, descritos abaixo, que dependem do pH do meio (SANLI, 2013). Os potenciais padrões de redução são dados em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. O potencial da reação global será sempre um potencial misto proveniente da existência de diferentes reações de oxidação e redução que podem acontecer nesses meios.

Reações em meio ácido:



Reações em meio básico:



2.2.1.1. H₂O₂ como oxidante

Nos últimos anos, vem sendo estudada a utilização do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) como comburente em DLFCs, substituindo o gás oxigênio (O_{2(g)}) (SANLI, 2013; CINA, 1994; AN, 2015, Le, 2022). Nesse novo formato, o peróxido aumenta a tensão teórica da pilha, as energias de ativação das reações são menores e as pilhas apresentam melhores desempenhos e podem operar em ambiente rarefeito. Os combustíveis mais empregados nesta configuração são: os borohidretos (MA, 2010; AN, 2012; LUO, 2008; GU, 2007; RAMAN, 2004; SELVARANI, 2008; WEI, 2009; AN, 2013; AN, 2011), o etanol (LAO, 2010; DÉCTOR, 2013), a hidrazina (HASEGAWA, 2005) e o ácido fórmico (YANG, 2012).

2.2.1.2. H₂O₂ como combustível

O peróxido de hidrogênio apresenta uma dualidade nas reações eletroquímicas, podendo atuar tanto como receptor de elétrons (comburente) quanto como doador (combustível). Esta propriedade simplifica a pilha a combustível

permitindo o seu desenvolvimento num único compartimento. Pilhas de $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$ direto já estão sendo estudadas em um único compartimento e também separada por membranas, para geração de energias alternativas (HASEGAWA, 2005; YANG, 2012; POUX, 2014). Pilhas de peróxido de hidrogênio, tendo suas reações catalisadas por platina, mostraram desempenho comparáveis às pilhas a combustível de metanol direto, que utilizam uma montagem de custo bem mais elevado (AN, 2013). Diversos outros estudos apresentam resultados promissores da utilização do peróxido de hidrogênio em pilhas (AN, 2011; LAO, 2010; DÉCTOR, 2013; HASEGAWA, 2005; YANG, 2012; POUX, 2014).

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foi investigado como o oxidante de pilhas a combustível líquido para uso em ambientes livres de ar (espacial e submerso) devido à sua cinética de redução mais rápida e facilidade de armazenamento e manuseio do que o oxigênio gasoso (SV, 2014). E também pode ser usado como combustível de pilhas a combustível porque pode ser eletro-oxidado a oxigênio. Estudos mostram que pilha de peróxido de hidrogênio, em eletrólitos ácidos e básicos, apresentam um potencial misto de eletro-redução e eletro-oxidação do de H_2O_2 , ocorrendo simultaneamente nas superfícies dos eletrodos sendo mais próximo do potencial de equilíbrio da eletro-oxidação (por exemplo, 0,8 V em meio ácido e 0,1 V em meio alcalino no eletrodo de Paládio) (SV, 2014). Com base neste resultado, existe uma diferença de potencial entre a redução de H_2O_2 no ácido e sua oxidação na base. Isso permite o uso, em pilha a combustível de líquido direto, de H_2O_2 tanto como combustível quanto como oxidante.

2.3. Eletrocatalisadores de óxidos mistos

Os eletrocatalisadores são materiais que promovem a catálise de reações que envolvem, pelo menos, uma etapa eletroquímica. Em geral, esses materiais são metais nobres, como platina, que elevam o custo de dispositivos. Uma alternativa a esses materiais é o desenvolvimento de catalisadores de menor custo e que promovam as reações de catálise em taxas apropriadas para a sua finalidade (ZHANG, 2014). Um exemplo disso são os óxidos mistos, materiais formados por diferentes átomos metálicos e o oxigênio que, juntamente com a capacidade eletroquímica dos elementos, em seus respectivos estados de oxidação, e as

estruturas cristalinas formadas, promovem a catálise de uma gama de reações eletroquímicas (ZHANG, 2014).

2.3.1. Perovskitas

Os óxidos metálicos do tipo perovskita ABO_3 são estudados como materiais catódicos promissores para pilhas a combustível devido à sua abundância, baixo custo, não toxicidade e estabilidade em meio alcalino (YUNPHUTTHAA, 2018). As propriedades físicas e químicas do óxido de perovskita podem ser ajustadas substituindo parcialmente os elementos no local A ou B. A atividade catalítica das perovskitas está associada aos estados oxidados do átomo B ($B^{x+} / B^{(x+1)+}$), que promovem as vacâncias de oxigênio ao longo da estrutura (YUNPHUTTHAA, 2016). As dopagens nas posições A da perovskita, muitas vezes estão associadas a oxidação do átomo B, melhorando a performance catalítica da perovskita (MCCOY, 1997; FRANCO, 2005).

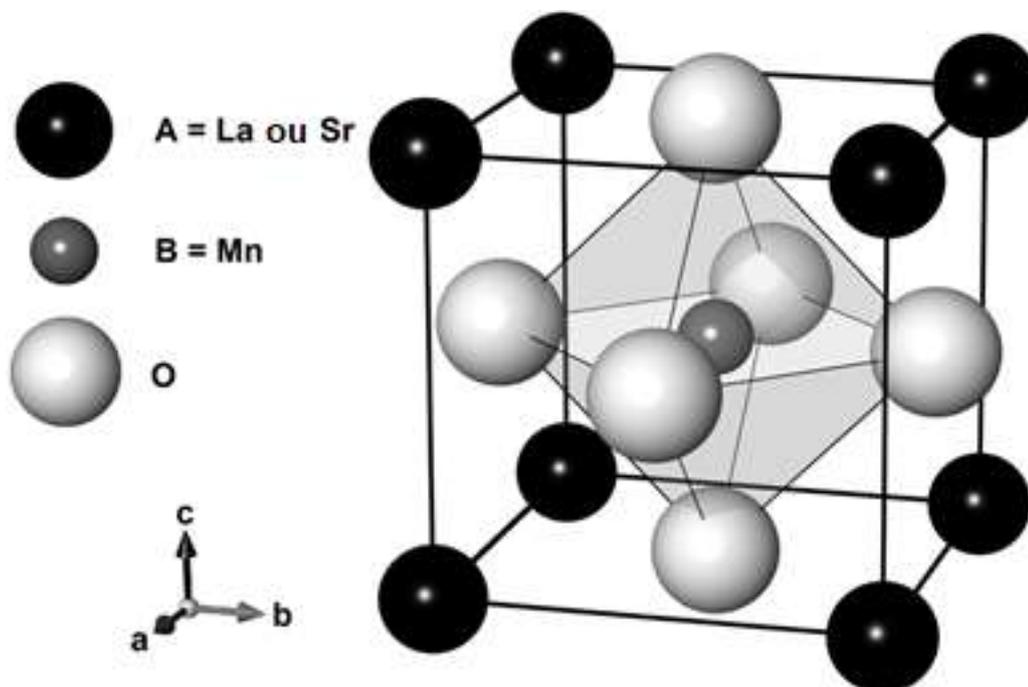


Figura 3 Ilustração da estrutura cristalina do tipo perovskita (Yunphuttha et al. 2016)

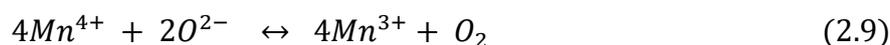
A manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM: $La_{1-x}Sr_x MnO_{3-d}$), com estrutura cristalina mostrada na figura 3, é um óxido misto, do tipo perovskita. No sítio

A está localizado um elemento de terra rara, neste caso o La ou Sr. O metal de transição Mn se situa no sítio B. A maior parte dos óxidos dessa família se cristaliza numa estrutura ideal cúbica (SILVA, 2009).

O lantânio, de maior tamanho, possui coordenação dodecaédrica se ligando aos oxigênios da rede sendo substituído durante a dopagem da perovskita. O manganês, de menor tamanho, possui coordenação octaédrica e no processo de dopagem ele dá origem ao par Mn^{3+} / Mn^{4+} (MCCOY, 1997).

A estabilidade da estrutura perovskita depende dos octaedros MO_6 que estão contidos nela. Para isso o raio dos cátions não pode ultrapassar 0,51 Å e o elemento A precisa ser um cátion grande o suficiente para poder estabilizar a rede. Durante o processo de dopagem a estrutura pode sofrer distorções em sua rede cristalina (SILVA, 2009).

As manganitas de lantânio vêm sendo muito estudadas como catalisadores nas reações das pilhas de H_2O_2 / H_2O_2 , e seu desempenho desperta bastante interesse (ZHANG, 2014). Yunphuttha e colaboradores desenvolveram pilhas de metanol / H_2O_2 , utilizando o LSM como cátodo, e obtiveram resultados relevantes (Yunphuttha, 2016). Estudos mostram que a cinética das reações nas pilhas de peróxido direto está relacionada com a adsorção de O^{2-} e dessorção de O_2 e, é possível que essa etapa é facilitada pelo cátion Mn^{4+} , de acordo com a equação 2.9.



Dopagens realizadas nesse óxido podem ser responsáveis por promover a oxidação do Mn^{3+} a Mn^{4+} , favorecendo as reações de interesse (FRANCO, 2005; ZHANG, 2014).

2.3.2. Molibdênio

Os materiais com alta seletividade, boa condutividade e baixo custo são cruciais para o desenvolvimento das pilhas a combustível. O molibdênio é amplamente conhecido por sua influência em catalisadores, em especial em pilhas a combustível, devido a promover maior atividade e seletividade nas reações redox (SUN, 2016; IRUSTA, 1999).

Os óxidos de molibdênio já foram descritos por possuir uma condutividade eletrônica, associada a uma densidade relativamente alta de estados na banda de valência, comparável à de muitos metais, como é o caso do MoO₂ (SUN, 2016; IRUSTA, 1999; KWON, 2013; HIBINO, 2002; TASKIN, 2005).

Perovskitas a base de molibdênio, como o SrMoO₃, possuem alta condutividade (RANDLES, 1947). Entretanto, apesar da possibilidade de vacância variada, Mo²⁺ e Mo⁵⁺, o molibdênio não consegue promover a difusão do oxigênio (SUN, 2016)

Com isso, a junção de perovskitas, com propriedades catalíticas dopadas com molibdênio, pode gerar materiais com alta condutividade e melhorar o desempenho eletrocatalítico (KWON, 2013).

2.4. Influência no desempenho das pilhas a combustível

O desempenho de uma pilha a combustível deve ser analisado frente a seu desempenho termodinâmico e cinético, e para isso, deve-se levar em consideração as condições de operação da pilha e as perdas de tensão. Para esse fim, é feita uma breve revisão sobre os parâmetros termodinâmicos e de operação para analisar como interferem nas pilhas.

2.4.1. Energia Livre de Gibbs e Potencial de Nernst

O trabalho elétrico máximo (W_{el}) fornecido por uma pilha a combustível a temperatura e pressão constante é identificado com a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) da reação eletroquímica (MARTÍNEZ-CONONADO, 2014).

$$W_{el} = \Delta G = -nFE^0 \quad (2.10)$$

Nesta equação, o n é o número de elétrons participando da reação, F é a constante de Faraday (96485,3 coulombs mol⁻¹), e E^0 é a força eletromotriz da pilha. Esta equação relaciona a força eletromotriz de uma pilha com a variação de energia de Gibbs da reação global e, de acordo com a lei fundamental da termodinâmica, este trabalho é igual a $-\Delta G$.

Utilizando a equação de Nernst para a reação redox geral 2.11, é deduzido a equação 2.12 (MARTÍNEZ-CONONADO, 2014).



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_B)^\beta}{(a_A)^\alpha} \quad (2.12)$$

Onde, R é a constante universal dos gases, com valor de 8,31447 J mol⁻¹ K⁻¹, T é a temperatura em Kelvin (K) e a_A e a_B são as atividades iônicas das substâncias oxidadas e reduzidas na reação, respectivamente.

Para simplificação prática, as atividades na equação de Nernst são substituídas pelas respectivas concentrações de cada espécie e E⁰ é substituído por E^{0'}, que é o potencial de semi-reação medido quando a razão de concentração ([B] / [A]) é unitário e a concentração de outras espécies da solução são especificadas. Estes valores fornecem correções para efeitos da atividade nas condições de operação da pilha, e deve ser usado sempre que estiverem disponíveis. Usando E^{0'} e os termos de concentração para as atividades, em 25°C, a equação torna-se:

$$E = E^{0'} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[B]^\beta}{[A]^\alpha} \quad (2.13)$$

A equação de Nernst pode ser aplicada a cada uma das semi-reações na pilha a combustível, por sua vez, permitindo o cálculo de potenciais do cátodo e do ânodo em diferentes valores de concentrações. Os dois potenciais são então combinados para determinar o valor da tensão das pilhas a combustível.

$$E_{pilha}^0 = E_{Catodo}^0 - E_{Anodo}^0 \quad (2.14)$$

Desta forma, a tensão de circuito aberto de uma pilha é fortemente influenciada pelas concentrações dos reagentes. Logo, um desempenho ideal para pilha depende das reações eletroquímicas que ocorrem entre os diferentes combustíveis e a solução oxidante.

2.4.2. Eficiência das Pilhas

A eficiência térmica de um dispositivo de conversão de combustível é definida como a razão entre a quantidade de energia útil produzida e a variação de entalpia, ΔH , entre os produtos e o fluxo de alimentação, conforme a equação 2.15 (MARTÍNEZ-CONONADO, 2014; BAGOTSKY, 2006):

$$\eta = \frac{\text{Energia útil}}{\Delta H} \quad (2.15)$$

As pilhas a combustível convertem energia química diretamente em energia elétrica. No caso ideal de um conversor eletroquímico, como uma pilha a combustível, a variação da energia livre de Gibbs padrão da reação está disponível como energia elétrica útil à temperatura de conversão. A eficiência ideal de uma pilha, operando reversivelmente, é dada por:

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} \quad (2.16)$$

Onde, ΔH^0 é a variação de entalpia no estado padrão e ΔG^0 é a variação da energia livre de Gibbs no estado padrão. A eficiência mais utilizada de uma pilha a combustível é baseada na variação da energia livre padrão. Para uma pilha a combustível que tenha o H_2 como combustível e o O_2 como oxidante, a variação da energia livre da reação (ΔG_r^0) é dada a seguir:



Desta forma,

$$\Delta G_r^0 = \Delta G_{H_2O}^0 - \left(\Delta G_{H_2}^0 + \frac{1}{2} \Delta G_{O_2}^0 \right) \quad (2.18)$$

A eficiência de uma pilha a combustível real é frequentemente expressa em termos da proporção da tensão do sistema operacional para a tensão da pilha ideal. A tensão da pilha real é menor que a tensão da pilha ideal devido às perdas durante o funcionamento e da pilha (MARTÍNEZ-CONONADO, 2014; BAGOTSKY, 2006).

Os fenômenos que contribuem para as perdas irreversíveis em uma pilha a combustível são listados a seguir:

- Perdas por Ativação: estas resultam da energia de ativação das reações eletroquímicas ocorridas nos eletrodos;
- Perdas Ôhmicas: são causadas pela resistência iônica no eletrólito, a resistência eletrônica nos eletrodos, nos coletores de corrente e interconectores, as resistências de contatos interfaciais
- Perdas por Transferência de Massa: as perdas de concentração ocorrem quando (RANDLES, 1947; ZANELLO, 2003) a demanda pelos reagentes das semi-reações, que ocorrem em cada tipo de pilha a combustível, não é satisfeita. Assim esta perda só é importante quando uma densidade de corrente é muito alta, e, assim, a taxa de difusão do fluido através dos eletrodos porosos para os sítios de reação não é auto suficiente e age como um gargalo para o processo, ou a concentração de um dos reagentes é muito baixa.

As perdas por ativação são causadas pela cinética lenta de diferentes etapas de reações complexas na superfície dos eletrodos. Os parâmetros de cinética e energia de ativação de uma ou mais etapas controlam a queda de tensão em um determinado eletrodo. Estão envolvidas quebras de ligações das substâncias envolvidas nas semi-reações de oxidação e redução. Parte da energia disponível é empregada para impulsionar estes processos, especialmente no cátodo, devido à sua cinética mais lenta. É em geral neste eletrodo onde as perdas por ativação são mais elevadas (BRETT, 1993). A equação de polarização para a perda por ativação de uma certa reação é dada por:

$$\eta_{\text{ativação}} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{J}{J_0} \quad (2.19)$$

Onde α é o coeficiente de transferência de carga da reação no eletrodo, J a densidade de corrente, e J_0 corresponde à densidade de corrente de troca.

A equação 2.19 é similar a expressão para a Lei de Ohm, a qual descreve a perda por ativação como uma função da densidade de corrente. Isto é conhecido como a relação de Tafel (processo controlado totalmente por transferência de carga em que a corrente progressiva é muito maior ou menor que a corrente

regressiva), onde o termo $RT / \alpha nF$ é mais elevado para as reações mais lentas e a densidade de corrente J_0 exibe a tendência oposta (WANG, 2018). De forma geral, as perdas por ativação dependem da temperatura, da pressão e dos catalisadores empregados para promover as reações. Todos estes parâmetros afetam corrente de troca significativamente (ESCALONA, 2011). Processos que envolvem absorção dos reagentes, transferência de elétrons através da dupla camada, dessorção dos produtos e natureza da superfície do eletrodo, contribuem para aumentar as perdas por ativação (MARTÍNEZ-CONONADO, 2014; BAGOTSKY, 2006; BRETT, 1993).

As perdas ôhmicas ocorrem principalmente devido à resistência ao fluxo de íons no eletrólito e à resistência ao fluxo de elétrons através dos eletrodos e as resistências interfaciais. As perdas através do eletrólito podem ser reduzidas, diminuindo o afastamento dos eletrodos e aumentando a condutividade iônica do eletrólito. Como os eletrodos e o eletrólito na pilha obedecem a lei de Ohm, as perdas ôhmicas podem ser expressas pela equação 2.20.

$$\eta_{ohm} = JR \quad (2.20)$$

Onde J é a corrente que flui através da pilha e R é a resistência ôhmica total da pilha, que inclui as resistências eletrônicas, iônicas e de contato, segundo a equação 2.21 (ESCALONA, 2011; MARTÍNEZ-CONONADO, 2014)

$$R = R_{eletrônica} + R_{iônica} + R_{contato} \quad (2.21)$$

A resistência ôhmica é normalizada pela área útil da pilha, a qual é chamada de resistência da área específica (RAE). A RAE é influenciada pela geometria da pilha, material e modo de fabricação. Uma vez que as propriedades dos materiais mudam com a temperatura, para as pilhas de alta temperatura, onde a polarização ôhmica normalmente é predominante, a RAE é considerada um parâmetro importante para a análise do desempenho da pilha (BAGOTSKY, 2006; BRETT, 1993).

As perdas de eficiência causadas pelo transporte de massa são o resultado do consumo dos reagentes no eletrodo pelas reações eletroquímicas. Um fator que contribui para aumentar as perdas por transporte de massa é a diluição dos

reagentes pelo produto, quando as taxas de transporte de massa finitas limitam a alimentação de novo reagente e a retirada dos produtos. Em baixas densidades de corrente e altos volumes de reagentes, as perdas por transporte de massa não são significativas, embora em condições de operação prática, com altas densidades de corrente e altas concentrações de combustível, como normalmente uma pilha funciona, as perdas no sistema poderão ser relevantes (ESCALONA, 2011). A equação das perdas por transporte de massa (ou polarização de concentração) é dada por:

$$\eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{J}{J_L} \right) \quad (2.22)$$

Onde, i_L é densidade de corrente medida para uma taxa máxima em que um reagente pode ser fornecido ao eletrodo, conhecida como corrente limite. Para o caso destas perdas, assume-se um transporte controlado por difusão.

As combinações dos efeitos das perdas ôhmicas também estão associadas às interfaces eletrodo / eletrólito e às características do próprio eletrólito, que interferem diretamente na concentração em cada eletrólito. Essa combinação, para uma dada pilha a combustível pode ser expressa pela soma das polarização por ativação e concentração em cada eletrodo, conhecido por V_{eletrodo} .

$$\eta_{\text{Anodo}} = \eta_{\text{ativ.a.}} + \eta_{\text{conc. a.}} \quad (2.23)$$

$$\eta_{\text{Catodo}} = \eta_{\text{ativ.c.}} + \eta_{\text{conc. c.}} \quad (2.24)$$

$$V_{\text{eletrodo}} = E_{\text{eletrodo}\pm} |\eta_{\text{eletrodo}}| \quad (2.25)$$

Desta forma, o valor da tensão da pilha é dado pelas equações 2.26 e 2.27, onde são incluídas as contribuições dos potenciais do ânodo e cátodo e das perdas ôhmicas (MARTÍNEZ-CONONADO, 2014; ESCALONA, 2011).

$$V_{\text{pilha}} = V_{\text{cátodo}} - V_{\text{ânodo}} - jR \quad (2.26)$$

$$V_{\text{pilha}} = \Delta E_e - |\eta_{\text{cátodo}}| - |\eta_{\text{ânodo}}| - jR \quad (2.27)$$

Onde $\Delta E_e = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}}$. Esta equação mostra que o fluxo de corrente na pilha a combustível resulta na diminuição da tensão da pilha.

É possível melhorar o desempenho de uma pilha a combustível alterando seus parâmetros de operação, como por exemplo, aumentando os valores de temperatura e pressão no funcionamento, entretanto essas variações podem comprometer a estabilidade e a duração dos componentes.

2.4.3. Parâmetros de Operação

A eficiência das pilhas a combustível é afetada por variáveis de operação (temperatura, composição e utilização dos reagentes, densidade de corrente, pressão), pelo projeto de fabricação da pilha, entre outros fatores, dentro os quais estão as impurezas, que são produtos do funcionamento e o tempo de vida útil, que influenciam o valor da tensão da pilha a combustível e o grau das polarizações (ESCALONA, 2011; MARTÍNEZ-CONONADO, 2014).

Temperatura e Pressão: Estes dois parâmetros influenciam diretamente a tensão real da pilha, bem como o desempenho e a eficiência na conversão da energia química em elétrica, e podem ser analisados pela energia livre de Gibbs. A equação 2.28 apresenta a influência direta da energia de Gibbs com a temperatura.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.28)$$

Considerando que geralmente os sistemas de obtenção de energia elétrica a partir de pilhas a combustível operam a pressão constante, o efeito da pressão no desempenho da pilha não é em geral objeto de estudo. Mas para todas as pilhas a combustível, os desempenhos são influenciados pelo aumento ou diminuição da temperatura. A equação 2.29 mostra a influência na tensão da pilha com a variação da temperatura a pressão constante, que se traduz numa variação de entropia do sistema.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta S}{nF} \quad (2.29)$$

A variação da temperatura influencia a cinética das reações dos eletrodos, dado o impacto da energia de ativação em cada etapa reacional. Também interferem na resistência do sistema, mas a resposta à variação da temperatura depende do tipo de material que compõe a pilha e, desta forma, terá um comportamento diferente para cada tipo de pilha a combustível.

- Reagentes: A utilização e concentração dos reagentes têm grande influência no desempenho da pilha, bem como o poder de redução e oxidação das soluções anódica e catódica, respectivamente, nas reações de superfície. A eficiência de utilização, associada à adsorção dos reagentes, proporciona melhores valores para a tensão da pilha. A concentração dos reagentes também influencia de forma direta a eficiência das pilhas a combustível, uma vez que proporcionam maiores ou menores mobilidades dos íons e conseqüentemente afeta o transporte de massa.

3. Materiais e métodos

Esta parte do trabalho abordará os equipamentos utilizados para obtenção dos materiais bem como materiais e métodos utilizados nas etapas de síntese e caracterização dos materiais. O trabalho foi desenvolvido no laboratório Lampac, no Departamento de Química da UFMG.

3.1. Materiais

Os materiais desenvolvidos e avaliados nesse trabalho têm suas rotas descritas nos subitens abaixo, assim como os materiais e equipamentos utilizados.

3.1.1. Síntese dos materiais eletrocatalíticos

A síntese dos pós cerâmicos de LSM e os dopados com molibdênio, seguiram a rota Pechini (EG&G Technical Services, 2004), com os materiais descritos na tabela 2, de acordo com o a figura 4, sendo sintetizados dois pós distintos que foram intitulados como: LSM, ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$); LSMMO, sendo este último, a perovskita dopada com molibdênio, na proporção 20% em relação molar ao manganês.

Após a síntese, os pós foram processados em moinhos de bolas por 4 horas, obtendo pós finos o suficiente para o preparo dos eletrodos e para as técnicas de caracterizações.

Tabela 2: Componentes para a produção dos pós eletrocatalíticos.

Componentes	Marca	Pureza (%)
Ácido cítrico	Synth	99,5
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	J. T. Baker	99,9
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Dinâmica	99,0
$\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4$	Vetec	99,5
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	Fmaia	99,5
Polietilenoglicol	Neon	99,8

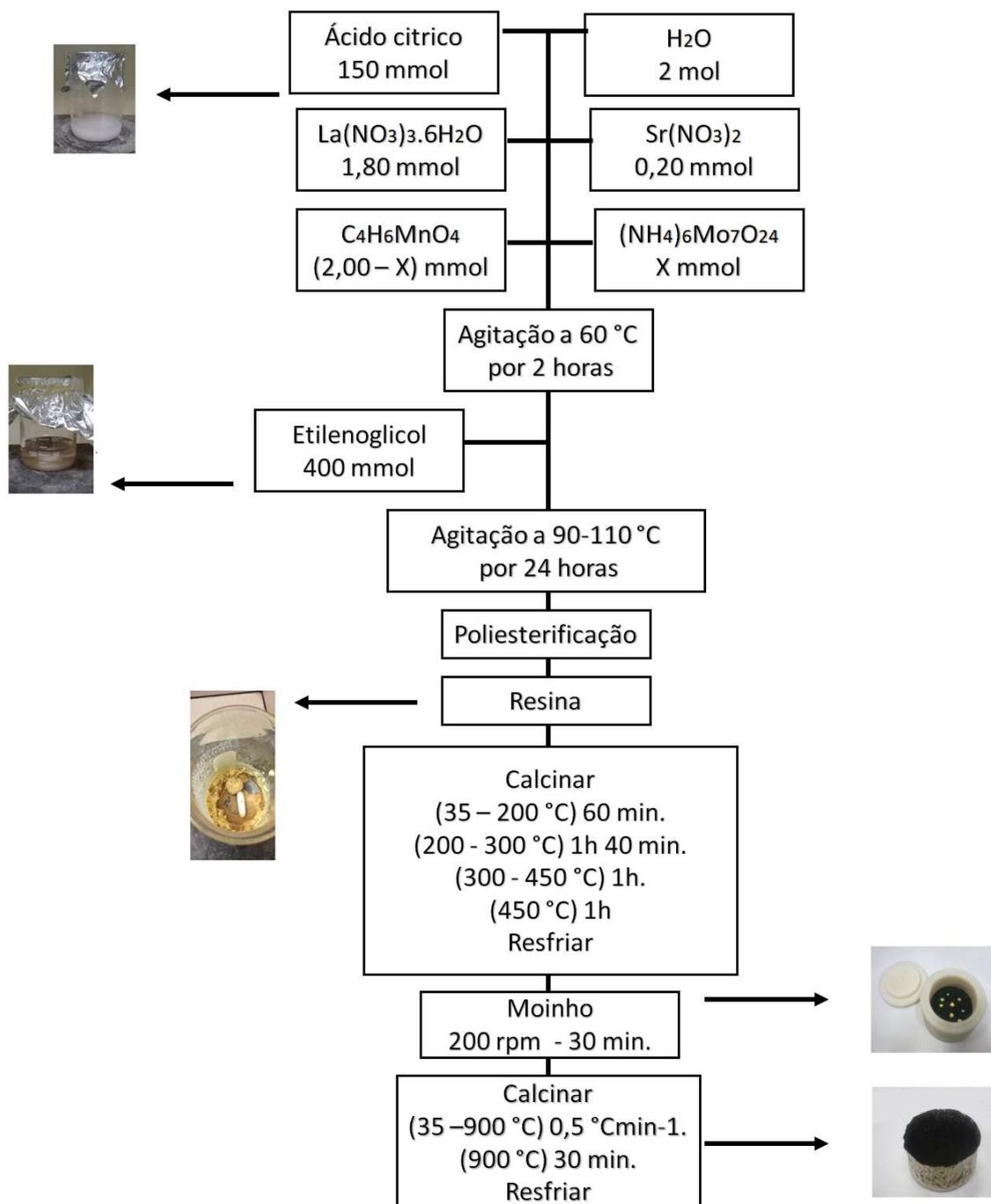


Figura 4: Esquema de síntese dos pós cerâmicos. Sendo para X= 0 (LSM); X=0,2 (LSMMO).

A fim de se comparar as atividades individuais dos óxidos sem a presença da perovskita, os óxidos mistos de molibdênio foram sintetizados sem a presença de perovskita, de acordo com o mesmo método sintético dos materiais LSM e LSMMO, e intitulados como SnMo e LaMo. Para sintetizar LaMo, o precursor ácido cítrico (> 99,0% m / m) foi misturado com $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (> 99,9% m / m), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (> 99,9% m / m) e polietilenoglicol (> 95,0% m / m). Para preparar o SrMo, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (> 99,9% m / m), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (> 99,9% m / m) e polietilenoglicol (> 95,0% m / m) obtendo uma solução tipo resina. Para preparar as resinas foi adicionado à solução na proporção molar 50% de molibdênio e 50% de lantânio ou estrôncio. Os reagentes foram previamente dissolvidos em água deionizada. Para obter os eletrodos foi utilizado o método semelhante ao descrito para os eletrodos LSM e LSMMO. Os equipamentos utilizados no processo de obtenção dos materiais de estudo estão descritos na tabela 3.

Tabela 3: Equipamentos utilizados para o preparo dos materiais

Equipamento	Modelo e marca
Agitador mecânico	IKA modelo RW20, Digital (430 rpm)
Ultrassom de banho	UNIQUE modelo USC – 1880 ^a
Agitador Vortex	XH – D. Global Trade Technology
Dip-Coater	Produzido na Escola de Engenharia, no departamento de Engenharia Civil.

3.1.2. Análise térmica

A técnica de análise térmica é utilizada para avaliar as modificações na massa e / ou estrutura ocorridas em um material com a variação da temperatura varia. Os principais métodos de análise térmica são:

- Termogravimétrica (Thermogravimetric Analysis - TGA);

- Análise térmica diferencial (Differential Thermal Analysis - DTA).

Através da TGA podem-se verificar as perdas de massa que ocorrem durante a variação da temperatura. Na DTA, uma amostra inerte (padrão) é submetida às mesmas variações de temperaturas que a amostra e a diferença de temperatura entre a amostra analisada e o padrão é plotado em função da temperatura. Pela DTA obtemos informações sobre as variações de energia ocorridas durante a medida. As análises térmicas apresentadas neste trabalho foram realizadas no Departamento de Química da UFMG no aparelho DTG60 – Shimadzu. Utilizou-se razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$ em atmosfera dinâmica de ar (fluxo = $50,0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Os pós de LSM e LSMMO, com massa amostral na faixa entre (2,00 a 3,00) mg.

3.1.3. Preparo dos eletrodos

Para elaboração dos eletrodos foram feitas suspensões contendo o material ativo (LSM e LSMMO), um plastificante e um material condutor, para melhorar o desempenho do eletrodo.

Plastificante: O objetivo do plastificante é tornar o material mais flexível, evitando trincas e rachaduras nos eletrodos, e mantendo o material ativo aderido ao suporte, para evitar perda de material ao longo das medidas. Uma gama de materiais pode ser utilizada como plastificante, sendo muito usual o Nafion e o fluoreto de polivinilideno (PVDF) (ONG, 2017).

Condutor auxiliar: O papel fundamental do condutor auxiliar é melhorar a condução eletrônica do eletrodo, para isso, o negro de fumo é largamente utilizado devido a sua capacidade de melhorar os contatos elétricos das partículas de material ativo entre si e com o suporte, sem interferir na catálise, e, assim, aumentar a condução eletrônica total do material e, conseqüentemente, melhorar o desempenho da pilha (MCCOY, 1997)

As suspensões foram preparadas, inicialmente no vortex, por dois minutos, seguido por dispersão ultrassônica, por 30 minutos. Na tabela 3, estão descritos os materiais utilizados.

Tabela 4: Componentes para a produção das suspensões de eletrocatalisadores.

Componentes	Função	Quantidade	Marca
Pós sintetizados	Material ativo	80% (m / m)	-----
PVDF	Plastificante	10% (m / m)	Solef 1012 Solvay
Negro de fumo	Material auxiliar condutor	10% (m / m)	
Metilpirrolidona	Solvente	1,5 ml (para 200 mg de pó)	Merck
Acetona	Solvente	0,5 ml	Neon

3.1.4. Deposição dos materiais catalíticos no tecido de carbono

Na deposição por imersão, o substrato a ser revestido é imerso em um líquido e, em seguida, retirado do banho mantendo uma determinada velocidade sob condições controladas de atmosfera e temperatura (BRINKER E SCHERER, 1990), como apresentado na figura 5.

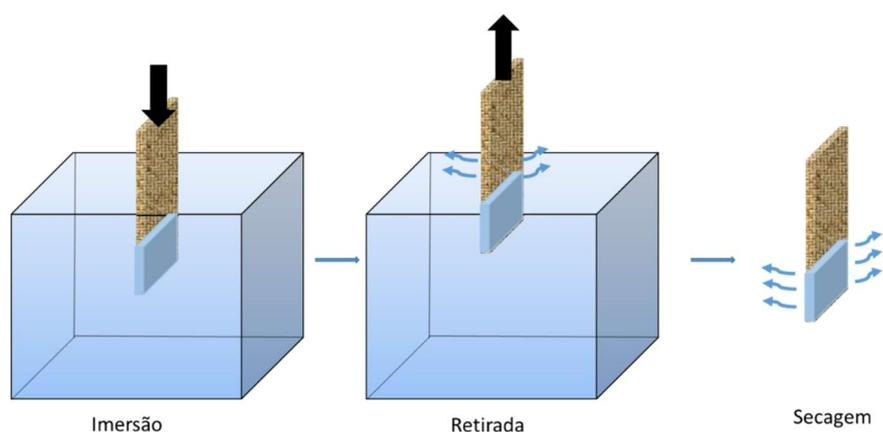


Figura 5: Diagrama esquemático do processo de deposição por imersão

Esse método permite recobrir diferentes superfícies de forma rápida, eficiente e não necessita da utilização de vácuo durante a deposição. Os produtos da reação podem se difundir livremente através da superfície do substrato levando a um

revestimento termodinamicamente mais estável, com a parte imersa na solução, as substâncias podem atingir a superfície do substrato através de mecanismos térmicos, mecânicos ou de transporte de massa. Nessa técnica o substrato é preso a um “cantilever” adaptado a um motor que o movimentam no sentido de abaixar e suspender ao longo de um eixo vertical. O limite do movimento vertical deve ser suficiente para abaixar completamente, mantendo o substrato completamente submerso na solução do revestimento e suspê-lo do recipiente que contém a solução. O revestimento é depositado na superfície do substrato quando o “cantilever” é abaixado, empregando uma velocidade determinada em estudos anteriores.

Após um breve período em que o substrato fica submerso na solução do banho, o substrato revestido é retirado empregando uma velocidade constante, conforme a espessura do revestimento desejada: quanto menor se deseja a espessura do filme, mais lenta deve ser a retirada solução (BRINKER E SCHERER, 1990). Quando a viscosidade do líquido (η) e a velocidade de retirada do substrato (U) são elevadas o bastante para reduzir a curvatura do menisco, então o filme depositado apresentando uma espessura (h), dada por:

$$h = c_1(\eta U / \rho g)^{\frac{1}{2}} \quad 3.1$$

Onde a constante de proporcionalidade, c_1 , apresenta um valor próximo à 0,8 para líquidos Newtonianos (BRINKER E SCHERER, 1990).

Quando, ao contrário, a velocidade de retirada do substrato e a viscosidade não são elevadas o bastante, esse balanço é regulado pela razão da viscosidade no momento da retirada do material da solução e a tensão superficial líquido-vapor (γ_{LV}).

$$h = 0,94(\eta U / \gamma_{LV})^{\frac{1}{6}}(\eta U / \rho g)^{\frac{1}{2}} \quad 3.2$$

O substrato utilizado neste trabalho foi o tecido de carbono (CC4 simples, Fuel Cell Earth), por ser um material de alta condutividade, fácil manuseio e de baixo custo e disponibilidade no laboratório (HUANG, 2022).

Tecidos tiveram uma área igual a 1,0 cm² revestida com a suspensão descrita no item anterior, utilizando a técnica de imersão. Foi utilizado o equipamento dip-coater, produzido pela Escola de Engenharia da UFMG, departamento de Engenharia

Civil, sob orientação do professor Manuel Noel Paul Georges Houmard, capaz de manter o ângulo constante entre o substrato e a dispersão com velocidade constante. Quanto mais lenta ela for, mais tempo o material volátil, presente nessa solução, terá para evaporar e, por consequência, mais fino será o filme. Neste trabalho, foi empregada a velocidade de retirada do substrato do banho de imersão de $5,0 (\pm 0,02)$ $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$. O ângulo de imersão e retirada foi de 90° , de modo a obter um filme de espessura homogênea nas superfícies da amostra. Após o processo de imersão, os eletrodos foram colocados na estufa a 100°C , por 2 horas, para evaporação dos solventes em atmosfera aerada. O eletrodo obtido é mostrado na figura 6.



Figura 6: Eletrodo produzido a partir dos pós sintetizados, negro de fumo e PVDF, suportado pelo tecido de carbono.

3.2. Métodos de caracterização

3.2.1. Caracterização morfológica e estrutural

As caracterizações morfológicas e de composição das amostras LSM, LSMMO, LaMo e SrMo foram realizadas utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva em energia (EDS), difração de raio-X (DRX), perfilometria e adsorção de gás N_2 (BET).

3.2.1.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva em energia (EDS)

A avaliação da microestrutura de um material permite entender as correlações entre defeitos e propriedades e / ou prever as propriedades de um material quando as correlações são estabelecidas. A microscopia eletrônica de varredura se apresenta como a técnica mais adequada para este tipo de análise.

Na microscopia eletrônica de varredura, a área a ser analisada é irradiada por um fino feixe de elétrons que interage com a superfície da amostra, resultando em emissões de radiações como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X, elétrons Auger, fótons, etc (DEDAVID, 2007). Quando estas radiações são captadas corretamente, fornecem informações sobre o material como por exemplo a topografia da superfície, composição, cristalografia, etc. Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição (HIPPOLITO, 2005).

A análise química é possível se for adaptado ao microscópio detectores de raios-X, permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação de precipitados e mesmo de variações de composição química dentro de um grão. Atualmente quase todos os MEV são equipados com detectores de raios-X, sendo que devido a confiabilidade e principalmente devido a facilidade de operação, a grande maioria faz uso do detector de energia dispersiva (EDX ou EDS (VIEIRA, 2021)).

Neste trabalho a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva em energia (EDS) foram realizadas no com o microscópio QUANTA 200 - Quanta FEG 3D FEI, disponível no Centro de Microscopia da UFMG. Para a realização destas técnicas, os eletrodos foram colados ao suporte com fita de carbono e, devido ao fato de serem materiais condutores, não houve a necessidade de metalização

3.2.1.2. Difração de raios-X

Os raios-X são um tipo de radiação eletromagnética cujo comprimento de onda é da ordem de 10^{-10} m. Uma das formas de produção dessa radiação é o bombardeio de um metal por elétrons de alta energia. Devido ao seu pequeno comprimento de onda, os raios-X podem ser difratados pela rede de um cristal. Quando a diferença no percurso de dois raios refletidos por um cristal é igual a um número inteiro de comprimentos de onda, observa-se uma interferência construtiva entre esses raios. Será observada uma interferência construtiva intensa quando o ângulo de incidência com a superfície cumprir a lei de Bragg, a qual pode ser utilizada para o cálculo das distâncias interplanares (LIMA, 2006), equação 3.5.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.5)$$

Nesta equação, n é a ordem de reflexão, λ é o comprimento de onda dos raios-X, d é a distância entre os planos e θ é o ângulo de reflexão. A partir de experimentos de raios-X é possível verificar a cristalinidade do material, o número de fases cristalinas presentes, o tamanho do cristalito e o sistema de cristalização (ANTONISSI, 2010; ARAÚJO, 2007).

As caracterizações estruturais foram realizadas por meio da técnica de difração de raio X, realizadas no Difractômetro Shimadzu XRD-7000 Maxima, no Departamento de Química da UFMG. O aparelho é munido de tubo de Cu, tensão de 30 kV e corrente de 30 mA, sendo a velocidade do goniômetro de $0,28^\circ \text{min}^{-1}$.

3.2.1.3. Adsorção de gás N_2 (BET) e fator de rugosidade

Adsorção é o nome dado ao processo onde uma molécula, denominada adsorvato / adsorbato, acumula-se em uma superfície, denominada adsorvente (49).

A adsorção é um processo de interfaces e neste trabalho estaremos tratando da interface gás / sólido. Podemos distinguir duas formas de adsorção:

Adsorção física, onde a molécula adsorvida na superfície, na fase gasosa não forma uma interação forte com a superfície.

Adsorção química, onde a molécula adsorvida forma uma interação forte com a superfície.

A adsorção pode ainda ser considerada associativa, se a molécula se adsorve na superfície sem se decompor e dissociativa caso ocorra fragmentação da molécula adsorvida.

A área superficial do sólido é determinada pela área ocupada pelos átomos ou moléculas do gás para formar uma monocamada sobre o sólido. A quantidade de gás adsorvido é influenciada por fatores como a massa do sólido, temperatura, pressão de vapor do gás e natureza da amostra e gás. Já que a temperatura, o gás e o sólido são fatores previamente determinados, é possível relacionar a pressão e a quantidade de gás adsorvido. Esta relação fornece curvas conhecidas como isotermas de adsorção, utilizadas para obter informações sobre a área superficial do sólido e o tamanho dos poros (PENA, 2013). A área superficial do sólido é obtida pela equação 3.6.

$$\frac{1}{m \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{m_m C} + \frac{C - 1}{m_m C} \times \frac{P_0}{P} \quad (3.6)$$

Onde $\left(\frac{P_0}{P} \right)$ é a pressão relativa do sistema, (m) e (m_m) são a massa adsorvida e a massa necessária para completar a monocamada e (C) é a constante de BET. A área superficial (S_t) é dada pela equação 3.7.

$$S_t = \frac{m_m N A_{CS}}{MM} \quad (3.7)$$

Aqui, (m_m) representa a massa adsorvida, (N) o número de Avogadro, (A_{CS}) a área da seção transversal do adsorbato e (MM) a massa molar do adsorbato.

As caracterizações da área superficial e dos poros dos pós foram obtidas a partir da análise BET (Quantachrome ASiQwin, Flórida, EUA). Usando nitrogênio com temperatura final de desgasificação de 200 °C.

O fator de rugosidade dos eletrodos suportados no tecido de carbono foi calculado a partir dos resultados da análise topográfica (TASELLO, 2019) utilizando um perfilômetro T4000 (Homemelwerke, VS-Schwenningen Germany), com sonda TKL 100 / 17 (ponta de 90° de inclinação e 5µm de raio), e um suporte fixo modelo FHZ. Foram feitas 10 medições para cada corpo de prova com passo de 50µm em uma área varrida de 2,5 x 4,5 mm. A velocidade de medição utilizada foi de 0,01 mm.s⁻¹. Os filtros de corte utilizados foram compatíveis com o comprimento transversal mínimo (L_t), seis vezes maior que o comprimento de corte. Os parâmetros estatísticos de rugosidade superficial (rugosidade e ondulação) foram obtidos utilizando o software Turbo Roughness e o software Hommelmap Expert 3.0.

3.2.2. Caracterização eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando um sistema padrão de três eletrodos usando os catalisadores produzidos como eletrodo de trabalho, Ag / AgCl saturado como eletrodo de referência e a platina (Pt) como contra eletrodo.

A cronoamperometria (CA) foi utilizada para avaliar a mudança na superfície dos eletrodos. O valor do potencial de circuito aberto (PCA) em função do tempo foi monitorado por 10 minutos. Posteriormente, o eletrodo foi polarizado, e o PCA foi novamente medido em função do tempo. A resposta eletrocatalítica dos materiais foi avaliada por voltametria cíclica e o teste de desempenho dos eletrocatalisadores em uma célula completa foi realizado, em um sistema de dois eletrodos, tendo os catalisadores produzidos como cátodo e uma placa de níquel ($Ni_{(s)}$), como ânodo. O eletrólito empregado em todas as medidas foi uma solução aquosa de KOH com ou sem peróxido de hidrogênio dissolvido, borbulhando $N_{2(g)}$.

Todas as medidas elétricas foram realizadas utilizando um potenciostato Autolab (PGSTAT 30). A coleta, armazenamento e processamento dos dados foram feitos utilizando o software GPES (<http://www.autolabinstruments.com>). A área geométrica de todos os eletrodos (definida como 1,0 cm²) foi usada para calcular as

densidades de corrente e potência. As medições foram sempre realizadas à temperatura ambiente.

3.2.2.1. Voltametria Cíclica

A técnica de voltametria cíclica (VC) é muito utilizada para avaliar qualitativamente processos eletroquímicos, como a cinética das reações heterogêneas de transferência de carga e massa e a termodinâmica de reações de oxirredução (BAGOTSKY, 2006). A técnica consiste, como ilustrado na figura 7, em medir a evolução da corrente durante ciclos de varreduras lineares ida e volta em potencial entre dois potenciais determinados,

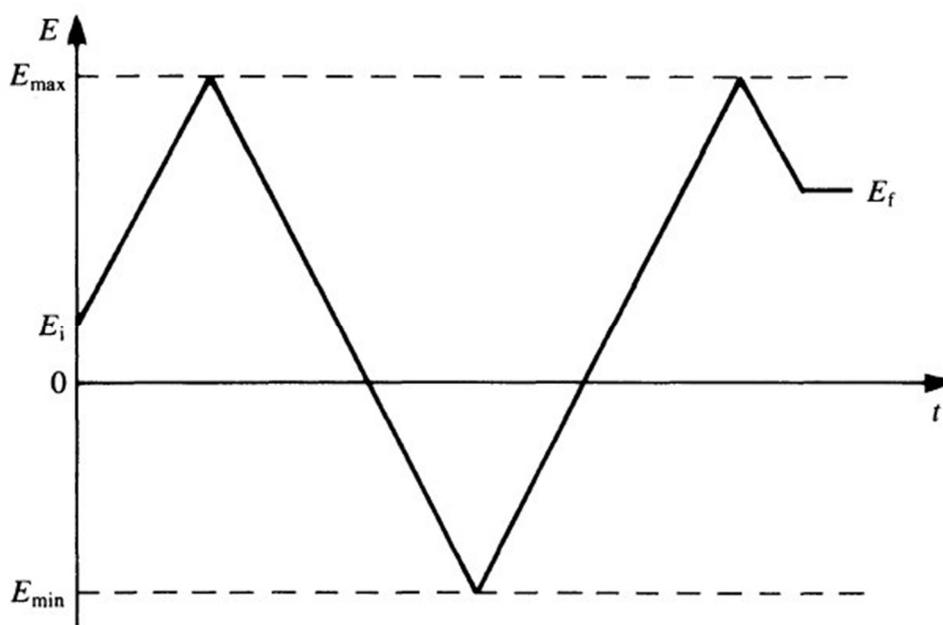


Figura 7: Variação de um potencial aplicado em função do tempo. Adaptado de BRETT, 1993.

As reações de oxidação ocorrem quando o potencial aumenta e as reações de redução quando o potencial diminui, gerando resposta em corrente relacionadas aos processos anódicos e catódicos acontecendo no eletrodo de trabalho.

Com a diminuição da concentração das espécies na superfície do eletrodo, devido à limitação pela cinética de difusão em solução, a corrente cai em módulo (CALLISTER, 2001). A reversibilidade do sistema é observada em relação a simetria dos picos, figura 8, quanto mais simétricos forem os picos anódicos e catódicos, maior a reversibilidade da reação.

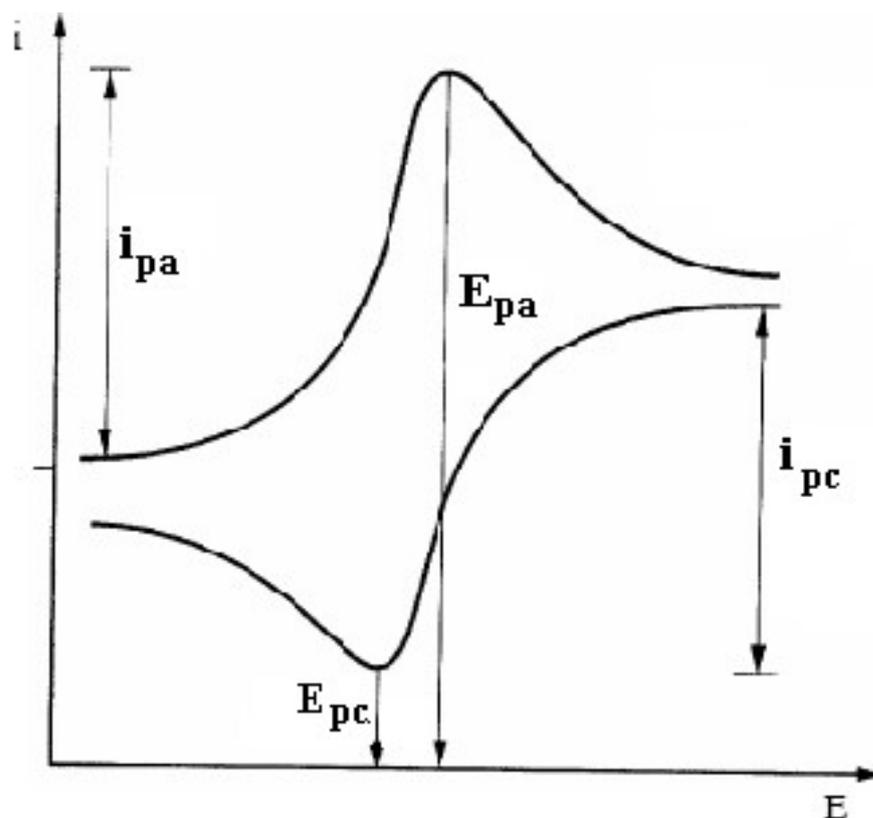


Figura 8: Voltamograma cíclico, onde E_{pc} representa o potencial do pico catódico, E_{pa} , o potencial de pico anódico, i_{pc} a corrente do pico catódico e i_{pa} , a corrente do pico anódico. Adaptados de TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E. R, (2005).

O estudo da corrente em função do potencial, permite inferir propriedades elétricas dos materiais como capacitância (C) e resistência (R).

Ao se introduzir os eletrodos no eletrólito, quando não ocorrem reações eletroquímicas, o sistema se comporta como um circuito elétrico constituído por uma resistência em paralelo com um capacitor (CALLISTER, 2001).

Para um capacitor, tendo uma tensão igual a (V_c) e uma resistência, uma tensão (V_r), ligados em paralelo, tem seu potencial total dado por:

$$E = V_c + V_r \quad (3.8)$$

Considerando seu comportamento em função do tempo:

$$\frac{dV_c}{dV_r} = \frac{j}{C} \quad (3.9)$$

Onde j (A) é a corrente e C (F) a capacitância;

$$\frac{dVr}{dt} = R \frac{di}{dt} \quad (3.10)$$

Quando ocorrem reações eletroquímicas, como os sistemas avaliados neste trabalho, o circuito equivalente que melhor representa é o de Randles, figura 9. Ele consiste em uma resistência do eletrólito em série com uma combinação em paralelo, da capacitância de camada dupla e uma impedância, relacionada a uma reação faradaica (TICIANELLI, 2005).

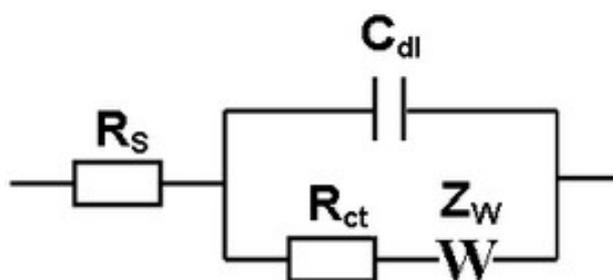


Figura 9: Circuito equivalente de Randles para modelagem de reações eletroquímicas interfaciais na presença de difusão linear semi-infinita de partículas eletroativas para eletrodos planos.

Onde R_s é a resistência ôhmica, C_{dl} é a capacitância da dupla camada, R_{ct} é a resistência a transferência de carga e Z_w é a impedância faradaica associada a um elemento eletroquímico específico de difusão (TICIANELLI, 2005).

Em sistemas com comportamento capacitivo resistivo, a VC também pode fornecer dados que permitem determinar a região de formação da dupla camada elétrica (DCE), região entre os picos anódicos e catódicos. Nesse intervalo, admite-se que a corrente anódica densidade de corrente de pico, F a c é dada pela equação 3.11.

$$j(t) = |v| C \left(1 - e^{-\frac{t}{RC}} \right) \quad (3.11)$$

Onde, $|v|$ é o módulo da velocidade de varredura (mVs^{-1}); t é o tempo (s); R , a resistência do eletrólito (Ω).

3.2.2.2. Efeito da velocidade de varredura e concentração de H₂O₂.

É bem conhecido que a taxa de varredura desempenha um papel importante na curva $j \times E$ durante o teste de voltametria cíclica. A partir dessa análise é possível avaliar se os sistemas são reversíveis, se os potenciais de pico anódico e catódico são independentes da velocidade de varredura, e determinar parâmetros cinéticos como o coeficiente de difusão. Nessa situação, em uma polarização cíclica, ou simplesmente voltametria cíclica, o potencial de varredura catódica é dado por:

$$E = E_i - vt \quad (3.21)$$

Onde, E_i é o potencial inicial, t o tempo contado a partir do início da varredura e v a velocidade de varredura (ESCALONA, 2011).

Na voltametria cíclica, a corrente que passa pelo eletrodo é limitada pela difusão de espécies até a superfície do eletrodo. A difusão é influenciada pelo gradiente de concentração próximo ao eletrodo, que por sua vez, é afetado pela concentração de espécies no eletrodo e pela velocidade com que as espécies podem se difundir através da solução. Logo, para velocidades de varredura maiores, há um aumento no gradiente de concentração próximo ao eletrodo, resultando em uma corrente mais alta (WANG, 2018).

Para sistemas reversíveis a relação entre densidade de corrente e velocidade de varredura, é dada pela equação de Randles-Sevcik, representada pela equação 3.22 (WANG, 2018).

$$j_p = \pm 0,4463nFAC \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.22)$$

Onde, j_p é a densidade de corrente de pico, F a constante de Faraday, C é a concentração das espécies eletroativas, T a temperatura em Kelvin, R a constante universal dos gases, n o número total de elétrons), D é o coeficiente de difusão das espécies e v a taxa de varredura.

Para os sistemas não reversíveis, a equação de Randles-Sevcik é substituída pela equação 3.23, utilizado a relação linear entre a densidade de corrente de pico catódico (I_p) e a raiz quadrada da taxa de varredura ($v^{1/2}$) (ZHUANG, 2016).

$$j_p = 2,99 \times 10^5 n A C [(1 - \alpha)n]^{\frac{1}{2}} D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad (3.23)$$

Onde, j_p é a corrente de pico catódico, A é a área do eletrodo e α é um parâmetro relacionado com o afastamento ao comportamento reversível do sistema.

Para dimensionar este afastamento, é utilizada a equação 3.24.

$$E_p = K + \left[\frac{0,03}{\alpha n} \right] \log v \quad (3.24)$$

Onde, E_p é o potencial de pico e K é uma constante, α é um parâmetro relacionado com o afastamento ao comportamento reversível do sistema, n é o número de elétrons e v é a velocidade de varredura.

Para o sistema em estudo, a concentração utilizada é de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio, $n = 2$ e a área do eletrodo é $1,0 \text{ cm}^2$.

O efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na resposta cinética nos catalisadores também foi avaliado. Para isso, foram utilizadas três soluções, sendo que, em cada uma das soluções há a mesma concentração de KOH, $0,4 \text{ mol L}^{-1}$, mas as concentrações de peróxido de hidrogênio são variadas, entre $0,07$ e $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

3.2.2.3. Impedância eletroquímica

A impedância eletroquímica é um dos métodos mais importantes para a caracterização das propriedades elétricas de materiais sólidos, líquidos e de suas interfaces.

O método consiste na aplicação de um estímulo elétrico, em corrente ou potencial, na amostra e medir sua resposta. Quando um potencial constante é aplicado em uma amostra que se comporta como uma resistência pura, a amostra resiste à passagem do fluxo de elétrons e obtêm-se uma corrente resultante, cujo valor está diretamente relacionado com o valor dessa resistência. Na faixa de pequenas amplitudes, a tensão e a corrente obedecem à lei de Ohm (equação 3.12) e neste caso o potencial não está defasado com a corrente resultante.

$$E = j \times R \quad (3.12)$$

Para que um resistor seja considerado ideal ele deve ter algumas características. São elas:

- Obedecer a lei de Ohm para todos os valores de corrente e voltagem;
- Os valores de resistência devem ser independentes da frequência;
- A corrente e a voltagem devem estar em fase um com o outro.

Para resistores não ideais, elementos mais complexos devem ser considerados e faz-se necessário o estudo da impedância (Z), que é a medida da habilidade de um circuito para resistir à passagem de corrente elétrica alternada.

Nas medidas de impedância, um potencial oscilatório senoidal é aplicado na célula, provocando uma corrente oscilatória. Para sistemas nos quais a amplitude de variação do potencial é baixa, obtêm-se respostas lineares, ou seja, a corrente provocada apresentará comportamento também senoidal de mesma frequência, porém com deslocamento de fase.

O potencial de excitação em função do tempo pode ser expresso como:

$$E_t = E_0 \text{sen}(\omega t) \quad (3.13)$$

Em que E_t é o potencial no tempo t , E_0 é a amplitude do sinal e ω é a frequência angular. A corrente em função do tempo pode ser expressa por:

$$j_t = j_0 \text{sen}(\omega t + \Phi) \quad (3.14)$$

Em que Φ é a defasagem, também conhecida como ângulo de fase. A impedância é geralmente expressa em termo de Z e do ângulo de fase Φ .

Segundo a relação de Eulers:

$$e^{i\Phi} = \cos \Phi + i \text{sen} \Phi \quad (3.15)$$

É possível expressar a impedância como uma função complexa em que o potencial e a corrente serão dados por:

$$E_t = E_0 e^{i\omega t} \quad (3.16)$$

$$J_t = J_0 e^{i(\omega t - \Phi)} \quad (3.17)$$

A impedância é representada como o número complexo:

$$Z_\omega = Z_0 e^{i\Phi} = Z_0 (\cos \Phi + i \operatorname{sen} \Phi) \quad (3.18)$$

Em que $Z_0 = E_0 / I_0$

Assim, a impedância pode ser descrita como uma parte real ($Z_r = Z_0 \cos(\varphi)$) e uma parte imaginária ($Z_i = Z_0 \operatorname{sen}(\varphi)$). Em um gráfico de Z_i em função de Z_r a impedância pode ser escrita como um vetor comprimento $|Z|$, equação 3.19.

$$|Z|^{1/2} = Z_r^2 + Z_i^2 \quad (3.19)$$

O ângulo entre este vetor e o eixo das abscissas é o ângulo de fase Φ , dado por:

$$\Phi = \operatorname{arctg} \frac{Z_i}{Z_r} \quad (3.20)$$

Em eletroquímica a forma gráfica mais comum da impedância é o diagrama de Nyquist, figura 10. Neste diagrama, o negativo da parte imaginária da impedância é representado no eixo das ordenadas e a parte real, nas abscissas. Cada ponto do diagrama é associado a uma determinada frequência.

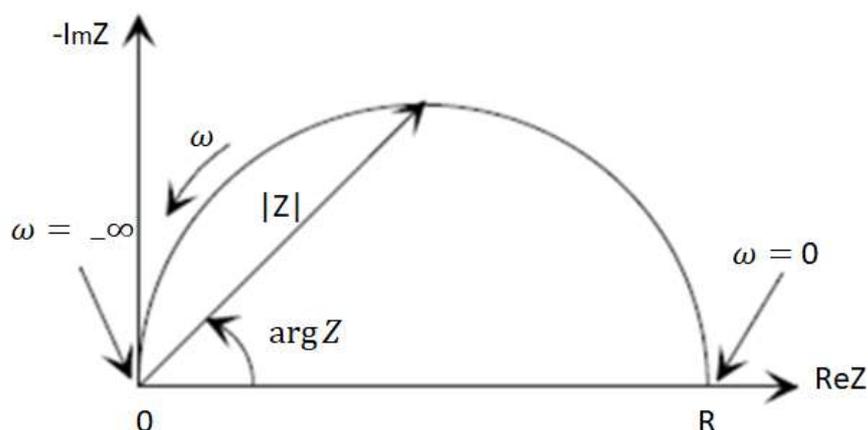


Figura 10: Diagrama de impedância eletroquímica no plano Nyquist

Outro tipo de representação bastante usual é o diagrama de Bode, neste, o logaritmo da frequência é mostrado no eixo das abcissas enquanto no eixo das ordenadas estão representados o Logaritmo do módulo ($\text{Log}|Z|$) e o ângulo de fase (ϕ).

A partir das medidas de impedância eletroquímica é possível propor circuitos elétricos equivalentes, constituídos basicamente por componentes elétricos como resistores, capacitores e indutores que simulam o comportamento elétrico do sistema eletroquímico analisado. Esses componentes são associados aos processos presentes nas reações eletroquímicas como migração, polarização de cargas, difusão etc. Um exemplo desses circuitos está representado na figura 11.

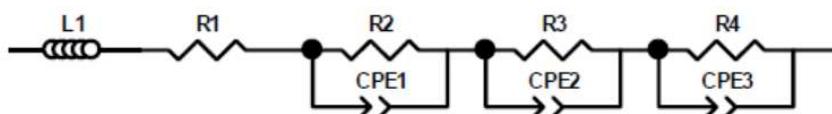


Figura 11: Circuito equivalente obtido para uma medida eletroquímica.

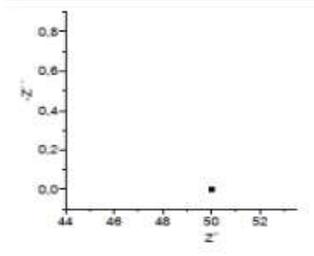
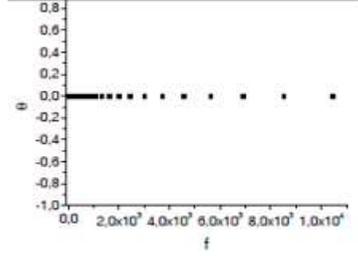
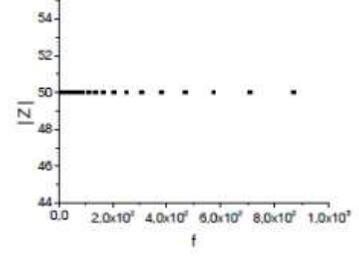
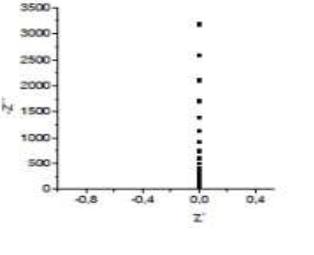
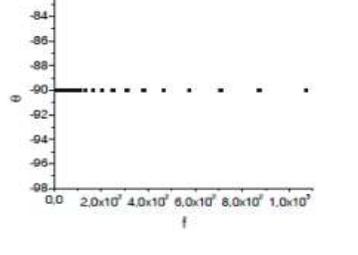
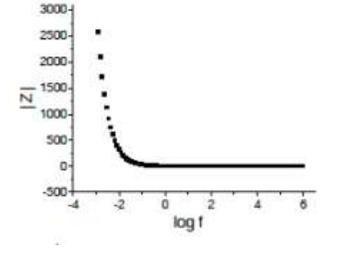
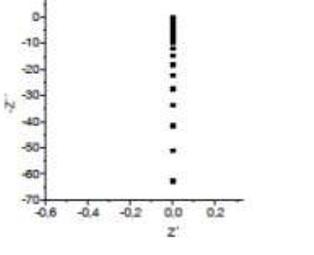
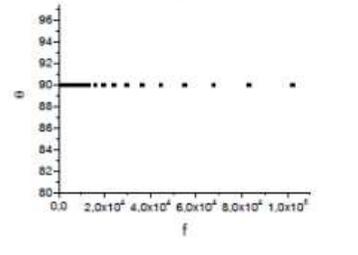
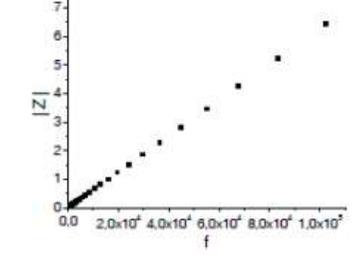
Nesta representação, os problemas de contato elétrico durante a medida podem ser associados a uma indutância ($L1$). A resistência do eletrólito em altas frequências (> 5000 Hz), representada por $R1$. As resistências em médias e baixas frequências e elementos de fase constante são representados por $R2$, $CPE1$, $R3$, $CPE2$, $R4$ e $CPE3$. Cada resistência R em paralelo com um CPE representa um

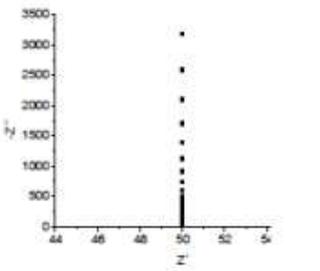
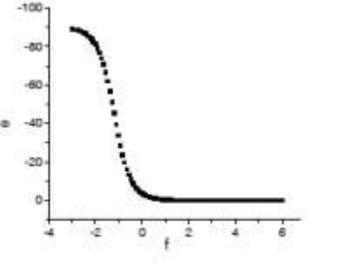
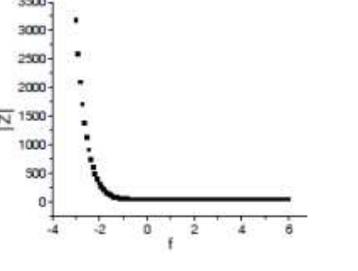
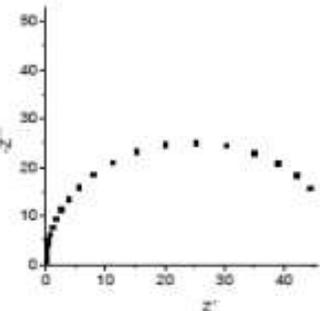
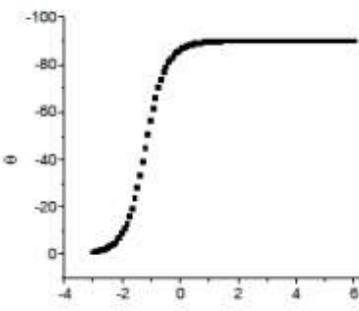
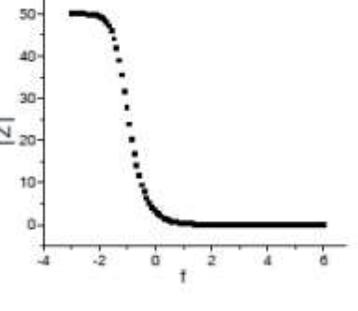
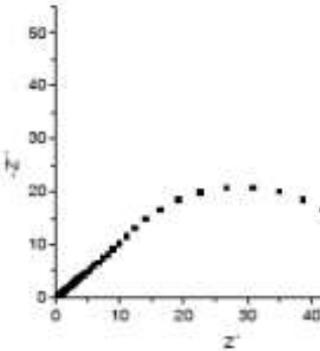
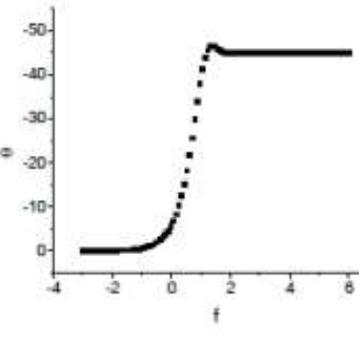
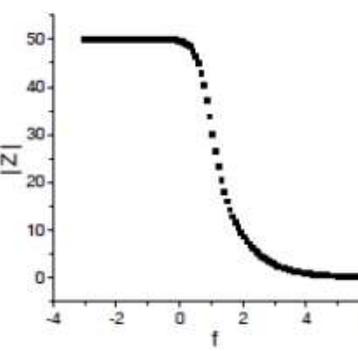
semicírculo e está associado a uma contribuição capacitiva que corresponde a uma etapa química e / ou física limitante no interior da pilha.

A tabela 4 apresenta os principais diagramas de impedância associado a seus respectivos circuitos equivalentes.

As medidas elétricas de impedância apresentadas neste trabalho foram realizadas em um potenciostato Autolab (PGSTAT 30) sendo utilizado intervalo de frequência de 10000 a 0,01 Hz (exceto quando especificado outro intervalo). A coleta e processamento dos dados foram feitos pelo programa FRA (ECO CHEMIE, 2004).

Tabela 5: Diagramas de impedância no plano Nyquist e seus circuitos equivalentes (KIM, 2005)

Diagrama no plano Nyquist	Circuito equivalente	θ em função da frequência	$ Z $ em função da frequência	Impedância
	<p style="text-align: center;">R</p>  <p style="text-align: center;">Resistor</p> <p style="text-align: center;">R= 50 Ω</p>			$Z(\omega) = R + 0j$
	<p style="text-align: center;">C</p>  <p style="text-align: center;">Capacitor</p> <p style="text-align: center;">C= 0,05 F</p>			$Z(\omega) = 0 - (j / \omega C)$ $\omega = 2\pi f$
	<p style="text-align: center;">L</p>  <p style="text-align: center;">Indutor</p> <p style="text-align: center;">L= 10⁻⁵ H</p>			$Z(\omega) = 0 + \omega Lj$ $\omega = 2\pi f$

	 <p> $R = 50 \Omega$ $C = 0,05 \text{ F}$ </p>			<p> $Z = Z_1 + Z_2$ (para impedâncias em série) </p> <p> $Z(\omega) = R \cdot (j / \omega C)$ </p> <p> $\omega = 2\pi f$ </p>
	 <p> $R = 50 \Omega$ $C = 0,05 \text{ F}$ </p>			<p> $1/Z = 1/Z_1 + 1/Z_2$ (para impedâncias em paralelo) </p> <p> $Z(\omega) = \frac{R}{(R/1 + \omega^2 C^2 R^2) - (j\omega CR^2/1 + \omega^2 C^2 R^2)}$ </p>
	<p> $—W—$ Warburg short </p> <p> $W_s - R = 50 \Omega$ $W_s - T = 0,05 = L^2/D$ $W_s - P = 0,5 = 45^\circ$ </p>			<p> $Z(\omega) = R \cdot \tanh(j \cdot T \cdot \omega)^P / (j \cdot T \cdot \omega)^P$ </p> <p> Em que R, T e P são os parâmetros do Warburg </p>

3.2.3. Teste de desempenho em célula de um único compartimento

A potência das pilhas foi quantificada através de medidas de voltametria linear. Os valores de corrente foram divididos pela área geométrica dos eletrodos a fim de se obter a densidade de corrente. O produto entre o potencial e a densidade de corrente fornece a densidade de potência, conforme a equação 3.25.

$$P = E \times j \quad (3.25)$$

Onde, E é o potencial e j é a densidade de corrente. Nesta medida, foi utilizado uma placa de níquel de $1,0 \text{ cm}^2$ como catalisador anódico e uma solução de $0,1 \text{ M}$ de H_2O_2 e $0,4\text{M}$ de KOH como eletrólito. As medidas de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas antes e após a polarização dos eletrodos em $-0,85 \text{ V}$ por 300 segundos em eletrólito $\text{KOH } 0,4 \text{ mol L}^{-1}$.

4. Resultados e discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para os materiais produzidos. Em alguns pontos, essa discussão foi otimizada para os materiais com melhor desempenho.

4.1. Efeito da temperatura no processo de calcinação

Para a determinação da temperatura de calcinação dos pós precursores dos eletrodos LSM e LSMMO, foram realizadas as análises termogravimétricas (TGA) e análise térmica diferencial (DTA). Considerando a baixa temperatura de operação da pilha a combustível de hidrogênio direto, os pós precursores dos eletrodos devem estar finamente dispersos, evitando assim a aglomeração ou sinterização. Para isso, fez-se necessário avaliar qual a temperatura mínima, na qual haveria a formação dos óxidos de interesse e a matéria orgânica teria sido completamente eliminada. Os resultados são apresentados na figura 12.

A análise térmica da resina, composta pelos precursores dos óxidos mistos, produzida possui poucas etapas de perda de massa. Este resultado é esperado, devido à rota de síntese utilizada. É possível observar uma ligeira inflexão na curva de TG, a aproximadamente 100° C , devido à saída de água. Em 450° C , observa-se

um decaimento mais pronunciado devido à saída dos componentes orgânicos residuais e os nitratos. A partir de 700° C não se observa mais nenhuma inflexão e o sistema pode ser considerado estável.

A resina foi tratada a 350° C por 4,0 horas, o que possibilitou a remoção de toda a água e uma fração do ácido cítrico. Nesta etapa, o material tornou-se sólido e foi moído. O material moído passou por tratamento térmico a 900° C, o que possibilitou a saída do restante do ácido cítrico e parte dos orgânicos e a calcinação.

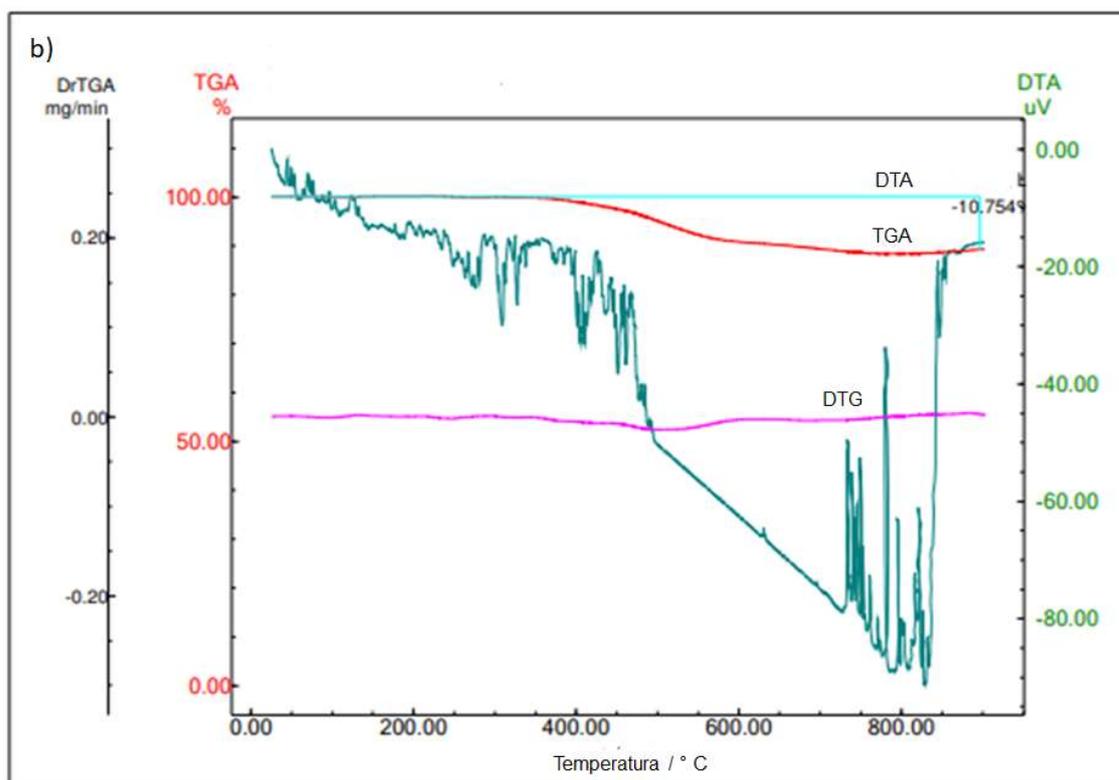
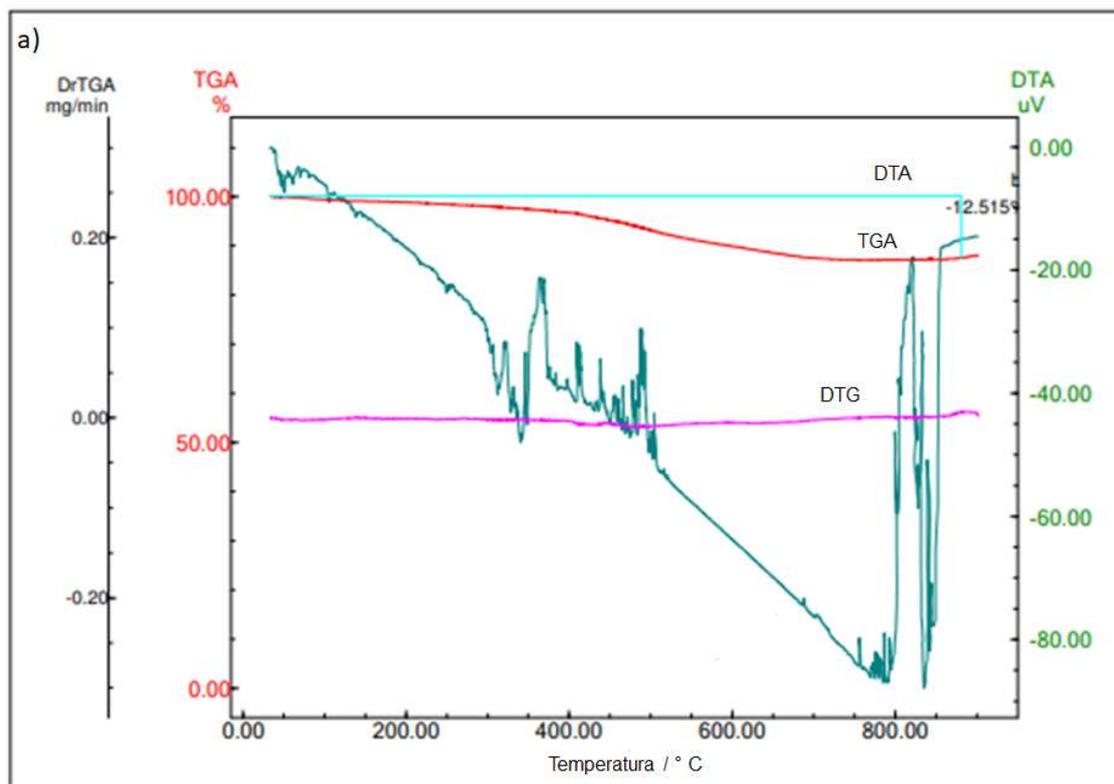


Figura 12: Curvas termogravimétricas da resina precursora do pó de (a) LSM e (b) LSMMO obtido pela rota Pecinni.

4.2. Avaliação microestrutural e morfológica

As avaliações da microestrutura e morfologia dos materiais foram realizadas por diversas técnicas. A difração de raio X, foi utilizada a fim de determinar as fases presentes nos materiais. A área superficial dos pós foi avaliada pelo método de BET e a área superficial dos eletrodos suportados em tecido de carbono, por perfilometria.

4.2.1. Difração de raio X (DRX)

Os óxidos mistos foram sintetizados pelos métodos de Pechini. Seus pós foram analisados e os padrões de DRX em pó de LSM e LSMMO são exibidos na figura 13. Para o LSM, é observado a presença de duas fases cristalinas na amostra de LSM: $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (grupo de espaço trigonal R-3c) e La_2O_3 (grupo de espaço cúbico Ia-3) (ERIKSSON, 2001; BOMMER, 1939). O LSMMO é constituído por três fases cristalográficas: $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ (grupo espacial trigonal R-3c), SrMoO_4 (grupo espacial tetragonal I41 / a) e La_2MoO_6 (grupo espacial tetragonal I-4c2) (TISMENKO, 1967; EFREMOV, 1987). Esta análise sugere que na amostra LSMMO, o molibdênio (Mo) está distribuído nas fases SrMoO_4 e La_2MoO_6 .

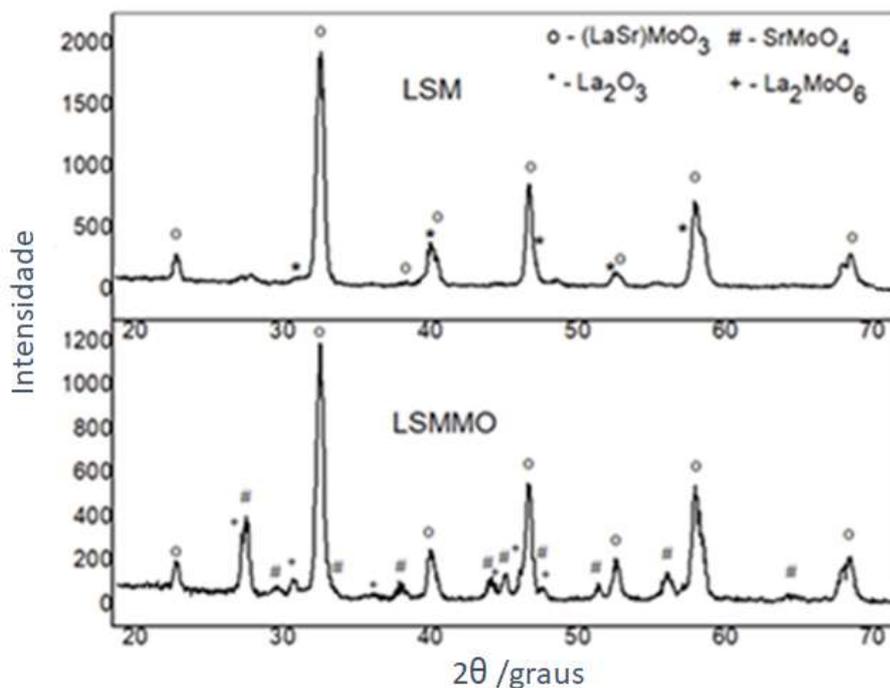


Figura 13: Padrões DRX de pós de eletrodos LSM e LSMMO.

A análise quantitativa por refinamento de Rietveld também foi realizada em ambas as amostras na figura 14, com seus valores descritos na tabela 5 (RIETVELD, 1969). No LSM, o refinamento indica que a massa percentual é 80,5(2) para $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ e 19,5(2) para La_2O_3 , e o valor de x foi otimizado para 0,55(3). Para o LSMMO, a análise de Rietveld mostra parâmetros estatísticos com menor qualidade em comparação ao LSM. Os percentuais de massa para LSMMO após o melhor refinamento foram 54(1), 34(1) e 12(1), para $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$, SrMnO_4 e La_2MoO_6 , respectivamente. O valor x foi otimizado para 0,50(5) nesta amostra, equivalente ao valor x obtido na amostra LSM. Este resultado indica que em ambas as amostras, a fase $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ é a mesma.

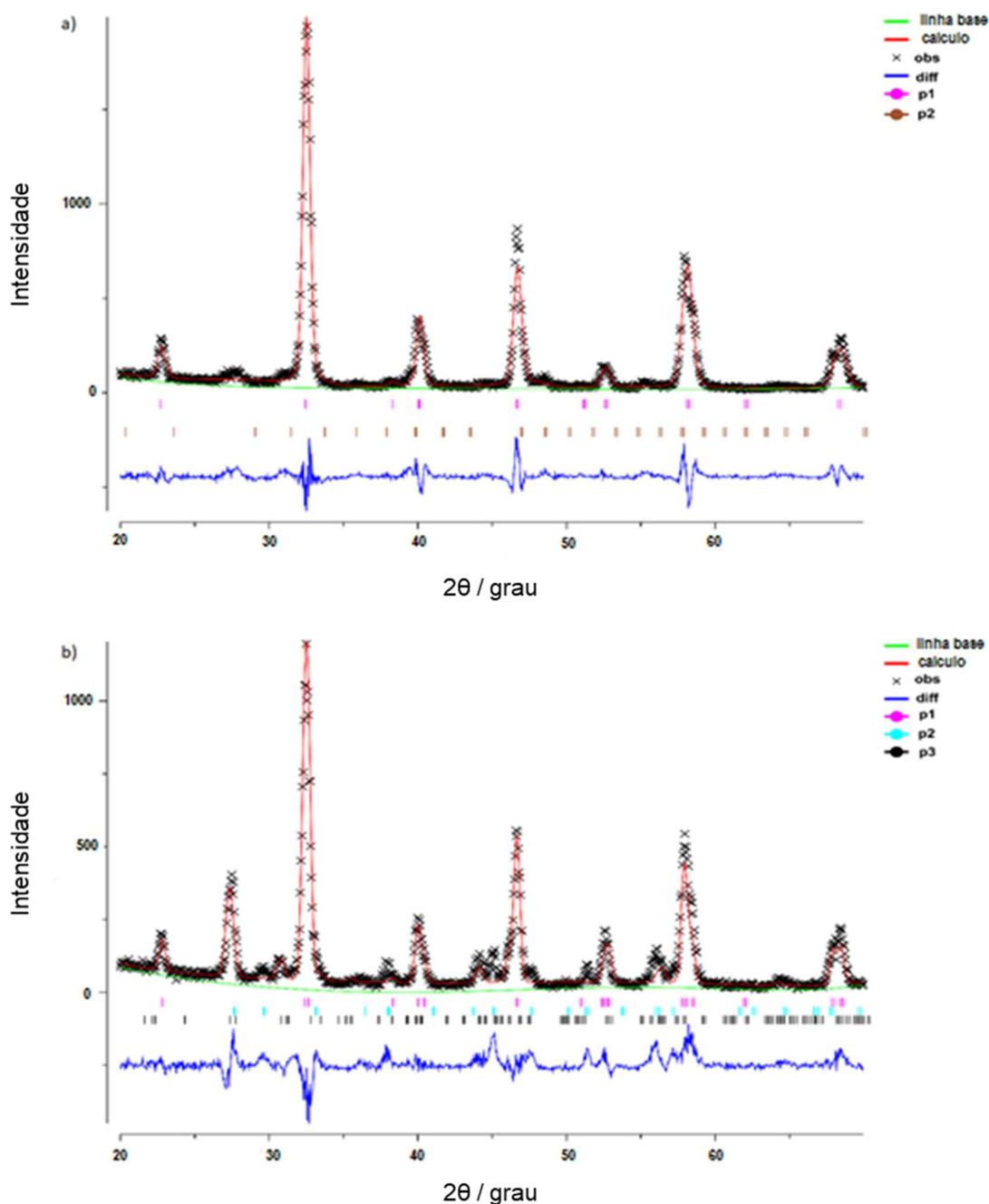


Figura 14: Gráficos de refinamento final de Rietveld para a) LSM ($p1 = \text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ e $p2 = \text{La}_2\text{O}_3$) e b) LSMMO ($p1 = \text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$, $p2 = \text{SrMoO}_4$ e $p3 = \text{La}_2\text{MoO}_6$).

Os padrões de difração LSM e LSMMO apresentam picos em 33° e 47° com alta magnitude e podem ser atribuídos respectivamente como 102 e 204 picos, típicos de $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ (PLONCZAK, 2012).

Os pós dos óxidos SnMO e LaMO foram avaliados por difração de raio-X. Na amostra de LaMO foram identificadas as fases La_2O_3 (grupo espacial cúbico Ia-3),

LaMoO_4 (grupo espacial tetragonal I41 / a) e La_2MoO_6 (grupo espacial tetragonal I-4c2). Na amostra de SrMo foram identificadas as fases SrMoO_4 (grupo espacial tetragonal I41 / a) e Sr_2MoO_6 (grupo espacial tetragonal I-4c2) conforme mostrado na figura 15.

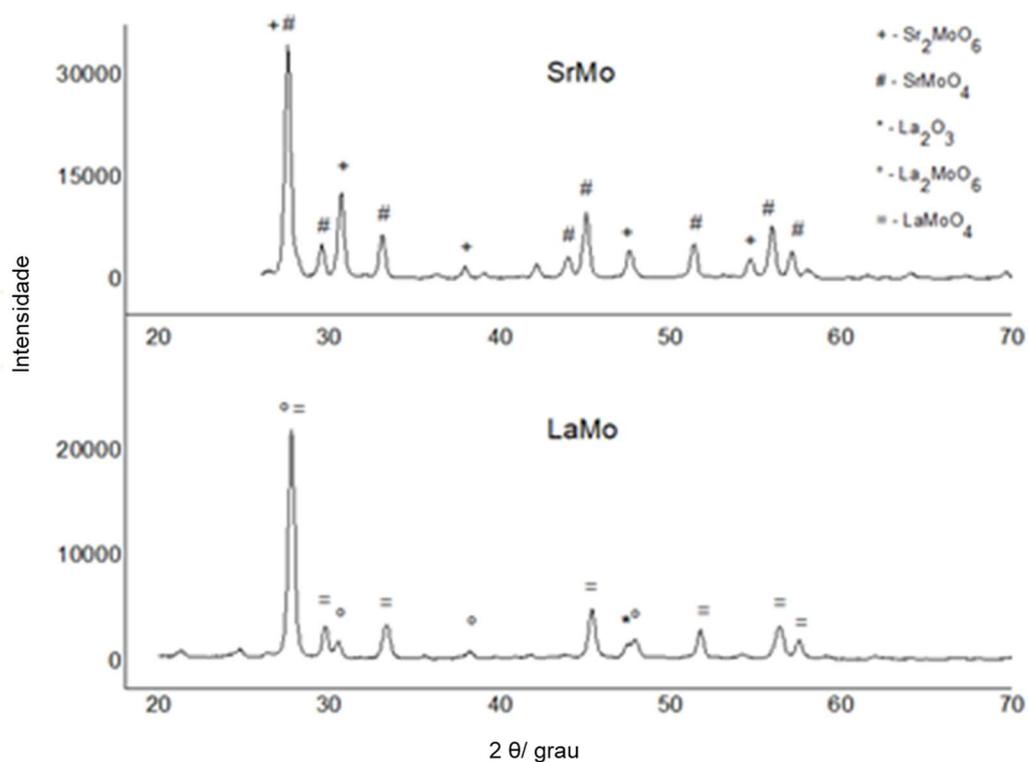


Figura 15: Padrões DRX de pós de eletrodos SrMo e LaMo

As atividades catalíticas de óxidos de lantânio e estrôncio são amplamente estudadas em reações de aceleração como RRO e RRP (YUNPHUTTHA, 2016). No entanto, a atividade desses óxidos, individualmente, geralmente tem baixa eficiência. Para promover um melhor desempenho catalítico, a sinergia entre as propriedades dos materiais cataliticamente ativos e as dos óxidos de terra é fundamental. A manganita de lantânio dopada com estrôncio, na presença de La_2O_3 para a reação RRP, foi investigada para promover uma melhor difusão de espécies ativas na estrutura e mostram que sua condução iônica pode também levar à uma melhor resposta no sistema como um todo (LI, 2021).

Tabela 6: Parâmetros estatísticos do refinamento de Rietveld de amostras LSM e LSMMO e dados de cristal.

	LSM			LSMMO		
R	0,140	Wr	0,180	0,183	Wr	0,244
wR _{exp}	0,096	χ	3,53	0,107	χ	5,25
	La _x Sr _{1-x} MnO ₃	La ₂ O ₃		La _x Sr _{1-x} MnO ₃	SrMoO ₄	La ₂ MoO ₆
Grupo espacial	R-3c	Ia-3		R-3c	I4 ₁ /a	I-4c2
a / Å	5,471(2)	10,56(4)		5,516(1)	5,393(5)	5,794(3)
b / Å	5,471(2)	10,56(4)		5,516(1)	5,393(5)	5,794(3)
c / Å	13,396(5)	10,56(4)		13,361(4)	12,02(2)	32,06(3)
α, β, γ	90, 90, 120	90, 90, 90		90, 90, 120	90, 90, 90	90, 90, 90
V / Å	347,3(3)	1179(15)		352,1(2)	349,7(7)	1076,3(8)

4.2.2. Área superficial

Os parâmetros estatísticos de rugosidade superficial e área superficial real dos eletrodos LSM e LSMMO suportados em tecido de carbono foram calculados usando o parâmetro de curtose, que é uma medida estatística que caracteriza o achatamento da curva da função de distribuição de probabilidade (S_{dr}) obtido por medidas de perfilômetro (TOSELLO, 2019). Para análise estatística dos parâmetros de rugosidade superficial, os ângulos de contato obtidos nos estados de Cassie-Baxter (3D) e Wenzel (2D) estão relacionados às características horizontais e verticais da topografia da superfície (TOSELLO, 2019; ZHAO, 2013). Esses ângulos estão relacionados à hidrofiliabilidade da superfície nas amostras, de modo que o ângulo de contato estatístico (θ_s) entre o fluido e a microestrutura seja dado pela equação 4.2.

$$\cos \theta_s = -1 + f(1 + \cos \theta) \quad (4.2)$$

Os parâmetros estatísticos extraídos desta análise, estão associados à diferença de altura média para a superfície (S_a), somatória de picos e vales dentro da área analisada (S_z) e estão associados à geometria dos picos e vales e avalia o grau de contato da superfície (S_{ku}). S_{dr} é um parâmetro determinado a partir dos parâmetros de altura e horizontal da superfície. A relação $(1+S_{dr})$ pode ser entendida como a área da superfície adicional em relação à superfície plana (equação 4.3) e é análoga ao fator de rugosidade (L) (equação 4.4) para o estado de Wenzel (TOSELLO, 2019; LEROY, 2011).

$$f = \frac{\text{área real de contato sólido e fluido}}{\text{área planar}} \quad (4.3)$$

Onde θ é o ângulo de contato no estado de Wenzel, e f é a fração da área de contato sólido-fluido.

$$L = \frac{\text{área superficial real}}{\text{área planar}} \quad (4.4)$$

Neste trabalho, a área de superfície plana para ambos os eletrodos depositados no suporte de carbono é de 1,0 cm². A Tabela 7 apresenta os parâmetros estatísticos para avaliação da rugosidade dos eletrodos LSM e LSMMO.

A área real é dada pelo fator de rugosidade e pela área geométrica (KINDERMANN, 1996). As áreas reais dos eletrodos LSM e LSMMO são 1,3 (0,2) cm² e 1,4 (0,1) cm², respectivamente e de acordo com os parâmetros obtidos para S_{ku} , as superfícies de ambos os eletrodos têm uma distribuição de altura uniforme (TOSELLO, 2019).

Tabela 7: Parâmetros estatísticos para o estudo de rugosidade de eletrodos LSM e LSMMO apoiados em tecido de carbono.

Eletrodo	S_a (μm)	S_z (μm)	S_{ku}	S_{dr} (%)
LSM	76,1 (0,2)	645 (2)	2,9 (0,2)	133 (2)
LSMMO	71,8 (0,1)	536 (3)	2,7 (0,1)	140 (1)

Nota: S_a = Altura média aritmética, S_z = Altura máxima, S_{ku} = Curtose e, S_{dr} = Razão da área interfacial desenvolvida.

A área superficial dos pós foi avaliada por BET e indicou um valor para o pó de LSMMO 15% menor que para o pó de LSM. A área de específica medida para LSM e LSMMO foi de $4,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $3,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Estudos anteriores, relataram áreas de superfície do LSM entre $3,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $4,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (FERN, 2012; JOUANNAUX, 2019).

4.2.3. Morfologia

A microscopia eletrônica foi empregada para estudar os eletrodos antes e após a polarização em 0,4 M KOH e 0,1 M H_2O_2 . A morfologia dos eletrodos é mostrada, em diferentes ampliações, na figura 16. É observado nas figuras 16a(1-3), a superfície irregular das fibras de tecido de carbono, sem a presença dos eletrocatalisadores. Nas figuras 16b(1-3) é apresentado o recobrimento da fibra pelo material LSM e nas figuras 16c(1-3), pelo material LSMMO. Nota-se a presença de partículas irregulares que cobrem uniformemente todo o material suporte, mas mantem sua morfologia macroscópica, como observado nas figuras 16b-1 e 16c-1a. Os recobrimentos se apresentam efetivos, como observado, tanto no eletrodo LSM, figura 16b-3, quanto no eletrodo LSMMO, figura 16c-3.

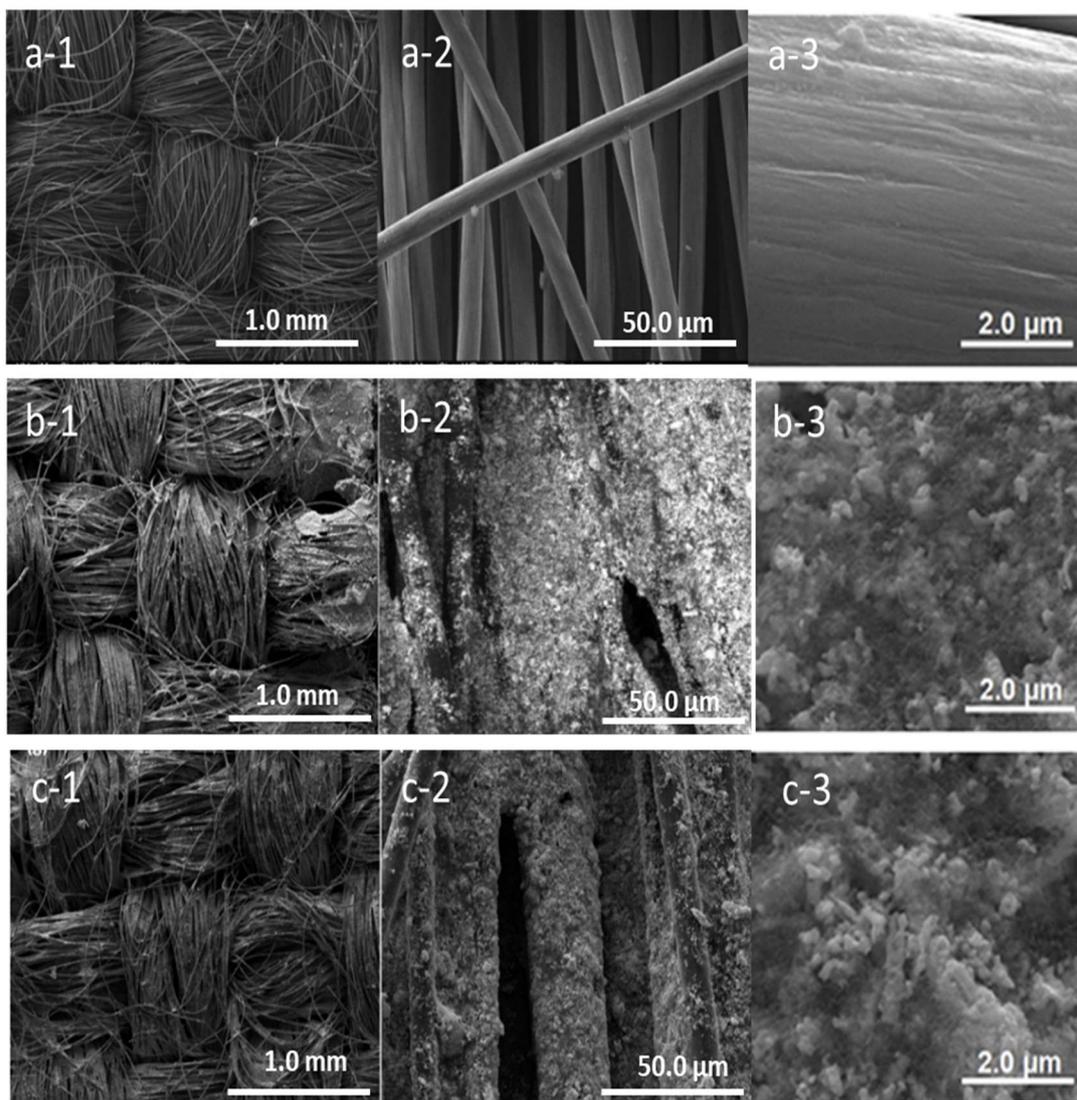


Figura 16: Imagens MEV do (a) tecido de carbono, e dos eletrodos depositados (b) LSM e (c) LSMMO

Para avaliar o desgaste físico dos eletrodos, foram realizados cinquenta ciclos de 20 mVs^{-1} , entre 0 e $-0,85 \text{ V}$. Após esses ciclos, as amostras foram submetidas a análise microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva em energia (EDS), figura 17. Mesmo após os ciclos, todos os elementos químicos esperados estão presentes. Os picos presentes na figura 17 correspondem as fontes $K\alpha$ e $K\beta$, sendo esse último menos intenso e corresponde aos picos dos mesmos elementos químicos indicados e não foram identificados na imagem.

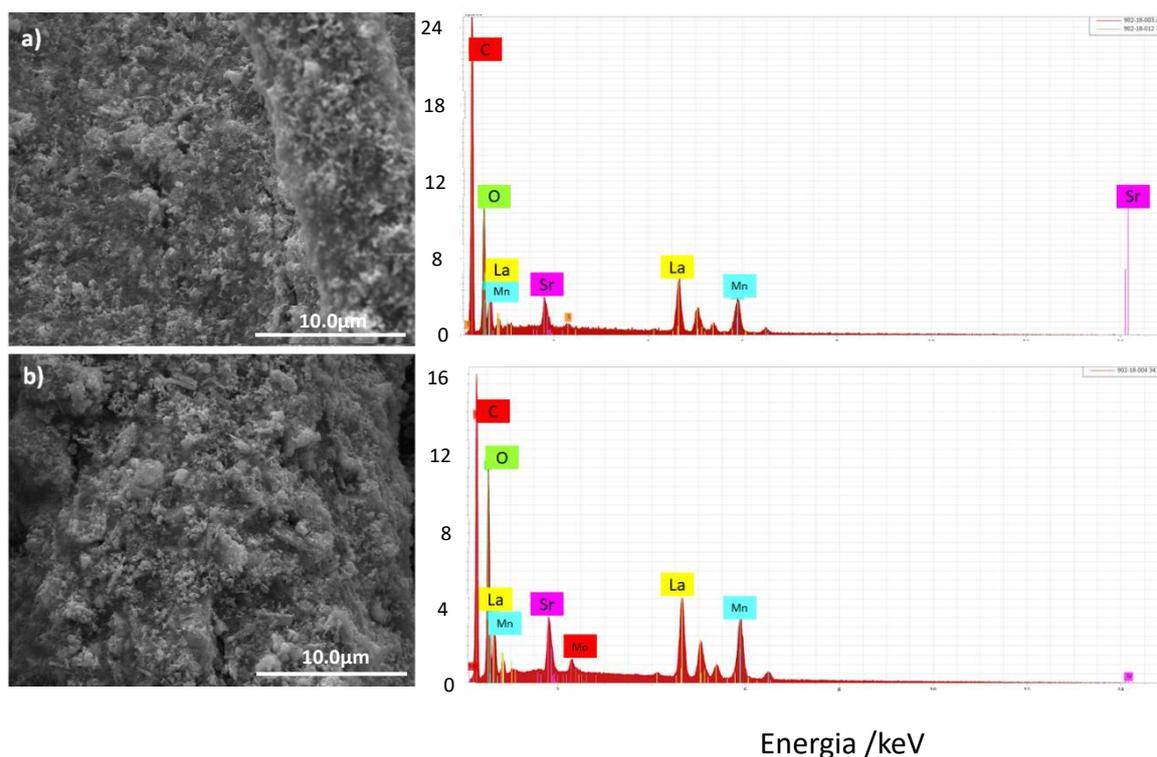


Figura 17: Análise de microscopia eletrônica de varredura associada a espectroscopia dispersiva em energia dos eletrodos LSM (a), LSMMO (b), após a aplicação de 50 ciclos.

Para uma melhor avaliação, o eletrodo LSMMO foi analisado, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva em energia (EDS), antes, figuras 18a-e, e depois, figuras 18f-j, de cinquenta ciclos de voltametria (-0,00 V a -0,85 V), figura 18, obtendo um mapeamento químico dos cátions envolvidos. As figuras 18b-f revelam que os cátions La, Mn, Sr e Mo foram dispersos com sucesso por todo o revestimento, confirmando a eficiência dos processos de síntese e revestimento e a homogeneidade dos eletrodos. Apesar da ligeira lixiviação dos materiais depositados nos eletrodos, figura 18f, os cátions depositados permanecem suportados mesmo após a polarização.

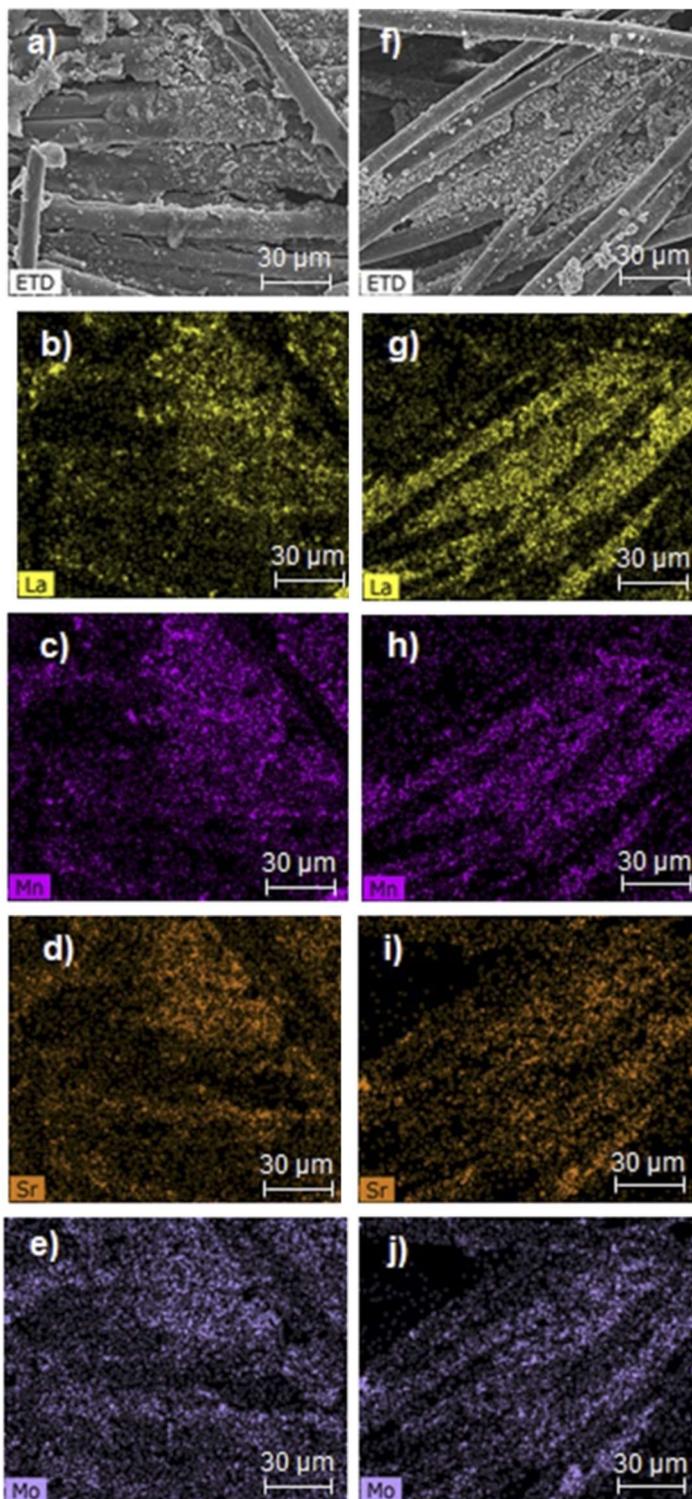


Figura 18: Imagem MEV do eletrodo LSMMO (a), acompanhado do mapeamento químico (b-e) realizado por EDS, antes da polarização e após polarização (f-j).

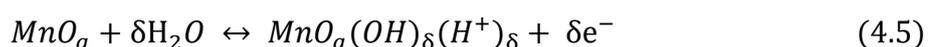
4.3. Desempenho eletroquímico

Nesta parte do trabalho, foram avaliadas as respostas eletroquímicas dos eletrodos desenvolvidos, a partir de medidas de voltametria linear, voltametria cíclica e impedância eletroquímica.

4.3.1. Avaliação de potencial

A mudança na superfície dos eletrodos foi investigada através da variação do valor do potencial de circuito aberto em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (SHE), em função do tempo. O eletrodo preparado foi mergulhado em eletrólito de 0.4 M KOH e 0,1 M H₂O₂, e o potencial foi monitorado em função do tempo por 10 minutos e está mostrado na figura 19. Para cada eletrodo, foi medido o potencial antes e depois da polarização (Pol.).

O pico de oxidação da perovskita à base de Mn ocorre na faixa de potencial entre 6,0 mV e 40,6mV (x SHE) (ZHANG, 2014) e foi relacionado à intercalação de oxigênio transferido pelas lacunas, formadas devido a oxidação do manganês, como mostrado pela seguinte reação redox:



Onde MnO_a e MnO_a(OH)_δ são as superfícies correspondentes de Mn³⁺ e Mn⁴⁺, nas quais, a intercalação de oxigênio pode causar a variação do potencial antes de se aproximar de um estado estacionário (MCCOY, 1997; ZHANG, 2014). Em todos os casos, o potencial de circuito aberto (PCA) após a polarização é superior à medida antes da polarização e estável em função do tempo após o primeiro minuto, o que pode indicar que os eletrodos adsorveram e / ou reagiram com HO₂⁻ e O₂.

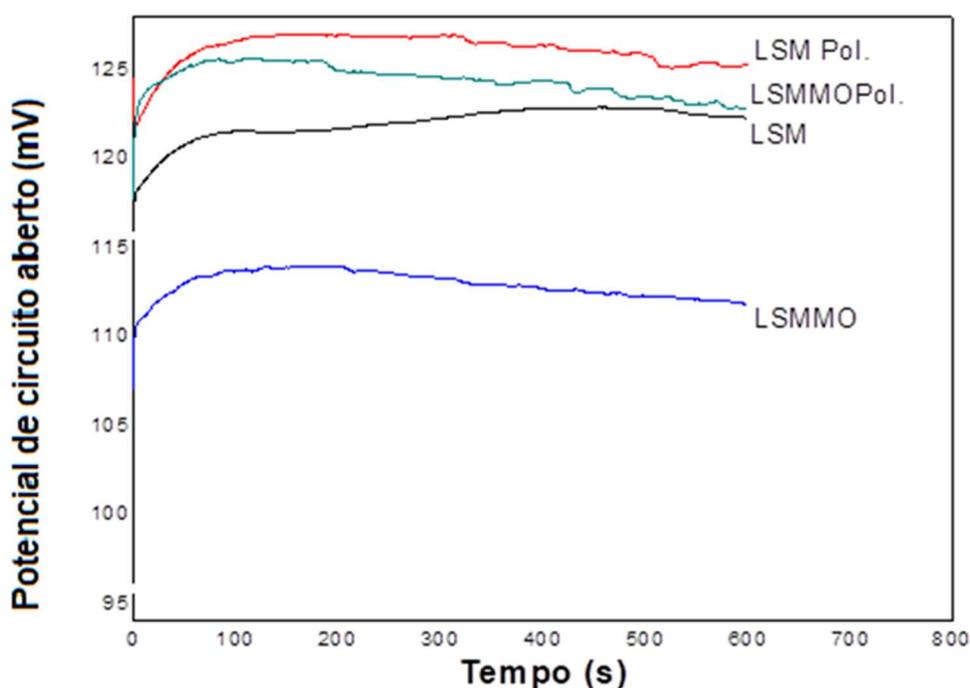


Figura 19: Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão dos eletrodos em 0,4 M KOH e 0,1 M H₂O₂ (x SHE)

4.3.2. Propriedades electrocatalíticas

Os eletrodos foram imersos em KOH 0,40 mol.L⁻¹, com e sem H₂O₂ 0,10 mol.L⁻¹. Voltamogramas registrados a uma taxa de varredura de 20 mV.s⁻¹, figura 20a, indicam que não há desempenho catalítico efetivo sem a presença de peróxido de hidrogênio, mas um pequeno processo de redução é observado. A aplicação de uma corrente catódica pode promover uma redução do manganês intersticial e da rede de perovskita, promovendo vacâncias de oxigênio na superfície dos eletrodos contendo o lantânio manganês dopado com estrôncio (BELARDI, 2008), o que melhora o desempenho catalítico da perovskita (DE SOUZA, 1997). Esse fenômeno pode ser responsável pelo comportamento de redução dos eletrodos LSM e LSMMO sem peróxido de hidrogênio, durante as medições eletroquímicas. As medições com H₂O₂ mostram a reação de redução do peróxido de hidrogênio na faixa de potencial de 0,00 V a -0,85 V. Um pico catódico é observado próximo a -0,6 V (vs. Ag / AgCl) para ambos os eletrodos LSM e LSMMO. Esse pico já foi relatado em um estudo semelhante usando platina como eletrodo (PRATER, 2003). Embora esse pico tenha sido atribuído

principalmente à reação de redução de peróxido de hidrogênio (RRPH), é mais preciso considerar as reações concomitantes de redução de peróxido de hidrogênio e redução de oxigênio (RRO). A decomposição espontânea do peróxido de hidrogênio, Equação 2.1, gera moléculas de oxigênio que podem então sofrer uma reação de redução simultaneamente com a reação de redução de peróxido de hidrogênio nos eletrodos (PATER, 2003; RORMARK, 2002; TULLOCH, 2009; SUN, 2011). É muito provável que as espécies eletroativas, HO_2^- e O_2 , sejam adsorvidas na superfície dos eletrodos e são reduzidos pelos processos RRPH e RRO, respectivamente (WANG, 2013; KINDERMANN, 1996; SUN, 2011).

Os voltamogramas da figura 20a mostram a influência do molibdênio na catálise RRPH. Perto de -0,6 V, a densidade de corrente catódica de LSMMO (45 mA cm^{-2}) é 32% maior do que a densidade de corrente de LSM (34 mA cm^{-2}). A figura 20a também revela que o suporte, o tecido ou fibra de carbono, não interfere significativamente no processo eletroquímico.

Os óxidos mistos de molibdênio, LaMo e SrMo, sem a presença de perovskita, foram avaliados com e sem peróxido de hidrogênio, figura 20b, para analisar o efeito desses óxidos no desempenho nos eletrodos. Na figura 20b, é possível observar que os eletrodos não apresentam efeito catalítico significativo sem peróxido de hidrogênio. Entretanto, em ambos os materiais, LaMo e SrMo, na presença de peróxido de hidrogênio, observa-se uma resposta na reação de redução, entre -0,2 e -0,4 V, indicando um efeito desses óxidos nas reações de redução, principalmente para RRO (SUN, 2011).

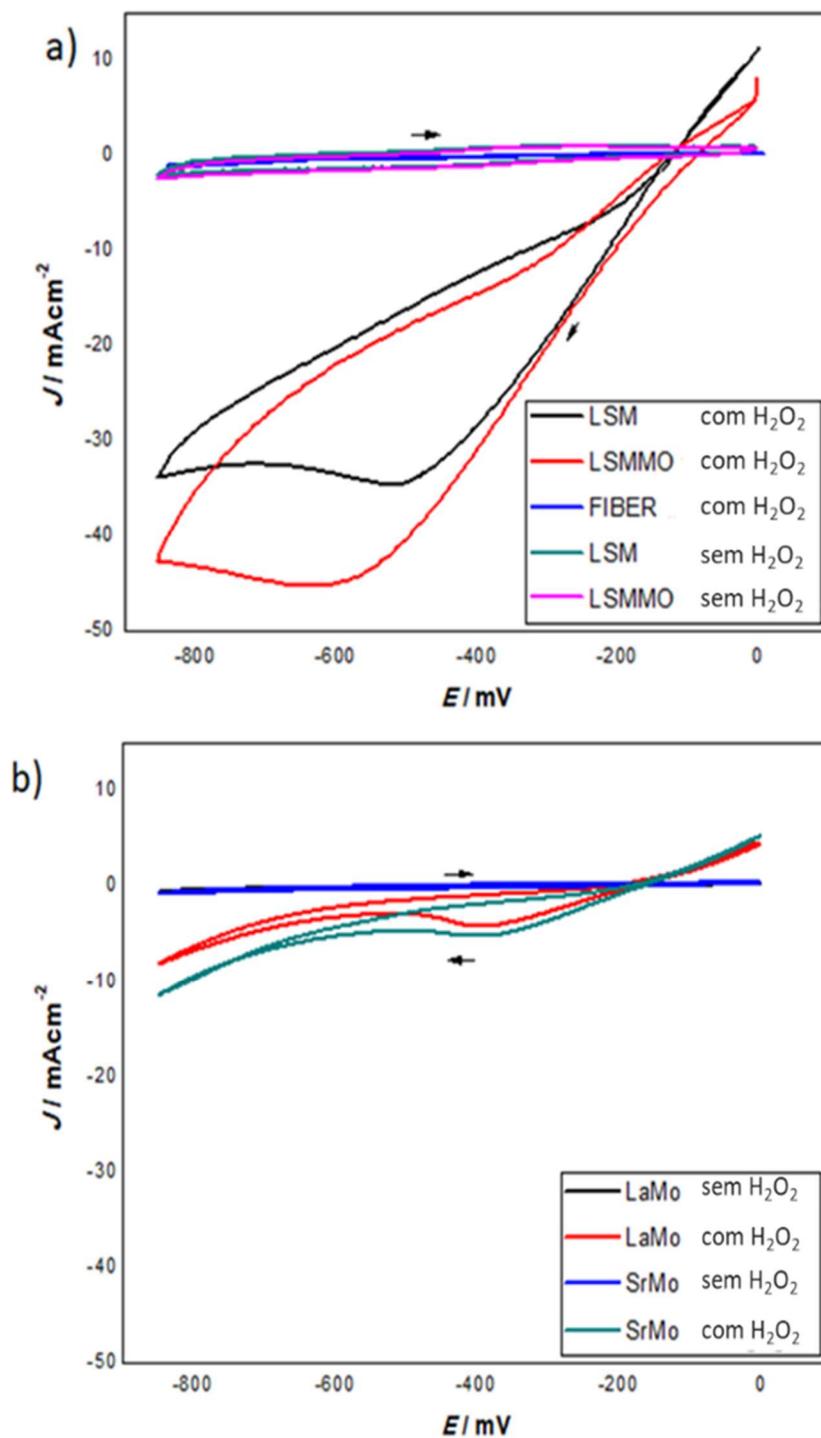


Figura 20: Voltamogramas cíclicos de (a) LSM e LSMMO sem H_2O_2 , eletrodos de tecido de carbono, LSM e LSMMO com H_2O_2 , (b) LaMo e SrMo sem e com H_2O_2 . A $0,40 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH e $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2O_2 , e 20 mV.s^{-1} . Potencial / V vs. $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ KCl

As espécies que apresentam maior efeito na reação de redução do peróxido de hidrogênio são as espécies Mn^{3+} e Mn^{4+} , presentes na perovskita (YAN, 2016), e isso é confirmado devido ao fato de, individualmente, nenhum desses óxidos em LaMo a SrMo supera o efeito catalítico dos materiais com a perovskita. No entanto, em conjunto, a sinergia entre esses óxidos e a perovskita pode promover melhor desempenho eletroquímico. O eletrodo LSMMO melhorou a atividade cinética e catalítica para redução de H_2O_2 em meio alcalino. A presença de óxidos de molibdênio mistos pode ser também responsável por uma melhor condutividade do eletrodo e, conseqüentemente, uma melhora no desempenho catalítico (BODE, 2018; KINDERMANN, 1996). Os valores encontrados para a densidade de corrente nesta pesquisa estão próximos aos relatados na literatura para óxidos do LSM (YUNPHUTTHA, 2016).

4.3.3. Resistência a polarização e corrente de troca.

A condutividade de um eletrodo é inversamente relacionada à resistência de polarização (R_p), que é definida pela seguinte equação:

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta j} \right)_{\Delta E \rightarrow 0} \quad (4.6)$$

Onde, ΔE é o potencial aplicado em torno do potencial de corrosão ou OCP e Δj é a densidade de corrente de polarização. O valor de R_p pode então ser calculado tomando o inverso da inclinação da curva de corrente de polarização no potencial de corrosão (ZHANG, 2014). Neste experimento, R_p foi estimado a partir de varredura catódica e está apresentado na figura 21. Foi aplicado uma varredura em potencial em torno do potencial de corrosão (-0,02 V), numa taxa de 20 mVs^{-1} . Os valores de R_p foram de $256,41 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $126,42 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ para os catalisadores LSM, LSMMO respectivamente, evidenciando a influência do molibdênio na redução da resistência para o LSMMO.

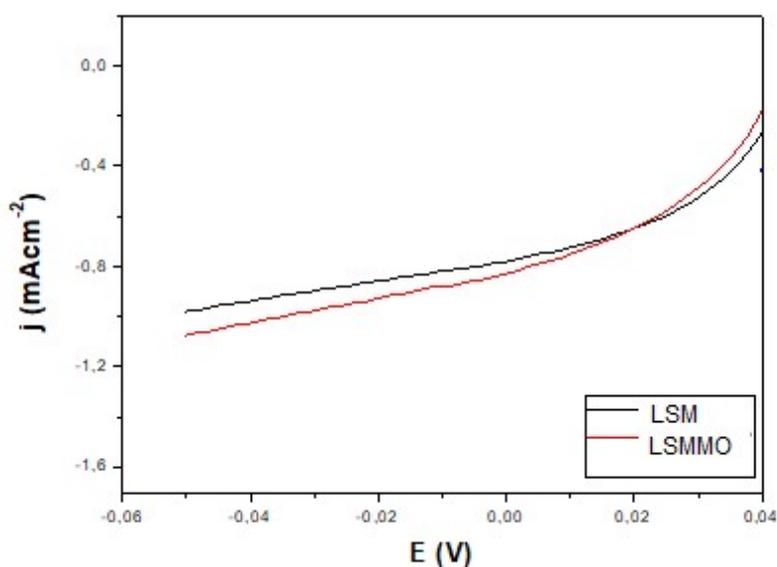


Figura 21: Varredura catódica do LSM e do LSMMO, no eletrólito de KOH 0,5 molL⁻¹ borbulhado em N₂, na região de potencial de 0,04 V a -0,05 V na taxa de varredura de 20 mVs⁻¹.

4.3.4. Efeito da taxa de varredura para atividade eletrocatalítica

A taxa de varredura aplicada influencia o comportamento observado nos testes de voltametria cíclica. As figuras 22a-b mostram o comportamento eletrocatalítico dos eletrodos LSMMO e LSM variando a taxa de varredura. As curvas VC observadas indicam a ocorrência de um sistema irreversível (TULLOCH, 2009; REN, 2018). Conforme mostrado nas figuras 22a-b, quando a taxa de varredura foi aumentada, a densidade de corrente de pico catódico também aumentou após uma pequena variação no potencial (BARAKAT, 2016).

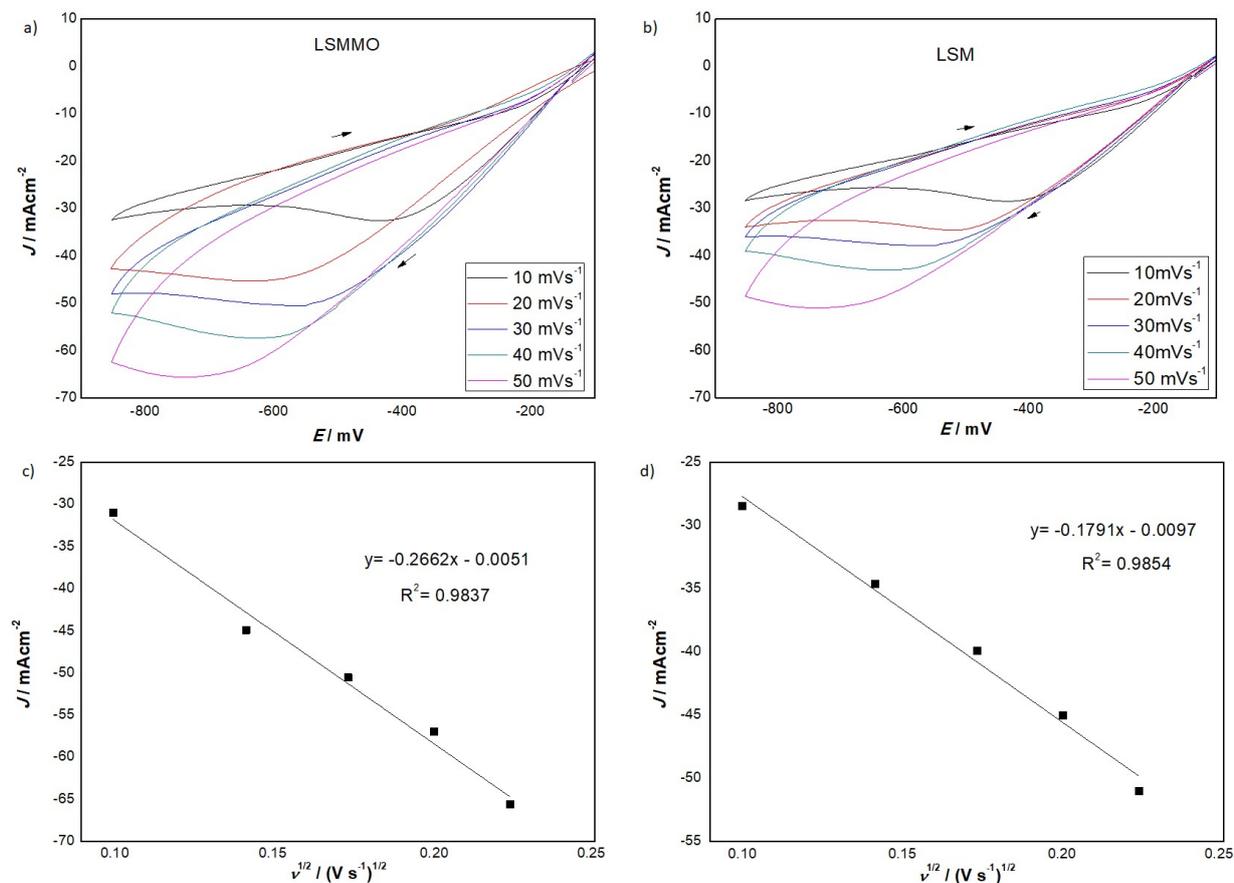


Figura 22: Voltamogramas cíclicos em diferentes taxas de varredura do eletrodo LSMMO (a) e LSM (b) medidos em $0,10 \text{ molL}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ com $\text{KOH } 0,40 \text{ molL}^{-1}$, a relação entre a densidade de corrente de pico catódica e a raiz quadrada da taxa de varredura de o eletrodo LSMMO (c) e LSM (d). Potencial / V vs. $0,1 \text{ molL}^{-1} \text{ KCl}$.

A relação linear entre a densidade de corrente de pico do cátodo (I_c) e o quadrado da taxa de varredura ($v^{1/2}$) (figuras 22c-d) indica um processo controlado por difusão da reação de eletro redução de peróxido de hidrogênio no catalisador LSMMO (STEFANOVA, 2013; WANG, 2018; BARAKAT, 2016). Além disso, é possível observar um deslocamento do potencial de redução com a velocidade de varredura indicando uma limitação cinética ao RRP (Savinova, 1998). Essa relação linear, portanto, confirma que a redução do eletrodo de peróxido de hidrogênio em LSMMO é um processo irreversível. Com base nas observações acima, a corrente de pico catódica pode ser descrita pela equação

$$I_{pc} = -2,99 \times 10^5 n A C (an')^{0.5} D^{0.5} v^{0.5} \quad (4.7)$$

Onde n representa o número de elétrons transferidos durante a reação de redução de peróxido de hidrogênio ($n = 2$), A representa a área eletroativa do eletrodo de trabalho, C é a concentração de peróxido de hidrogênio ($C = 0,10 \text{ molL}^{-1}$), n' é a número de elétrons transferidos em uma etapa de taxa de controle ($n' = 1$), D é o coeficiente de difusão ($D = 0,83 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) e α é o parâmetro de reação

Para determinar o parâmetro cinético dos catalisadores para a reação irreversível, (α), a curva de Tafel foi medida, figura 23, e as inclinações das regiões anódica e catódica para LSM e LSMMO foram determinadas e estão descritas na tabela 7. A partir dos dados obtidos, o valor do parâmetro α foi determinado usando a equação 4.8 (SAVINOVA, 1998).

$$\eta = \frac{2.303RT}{(1 - \alpha)nF} (\log j_0 - \log |j|) \quad (4.8)$$

Onde F representa a constante de Faraday, R representa a constante universal do gás, T representa a temperatura ($T = 298,165 \text{ K}$), η representa o potencial e J_0 é a corrente de troca.

irreversível ($\alpha = 0,45$) (PRATER, 2003; SAVINOVA, 1998).

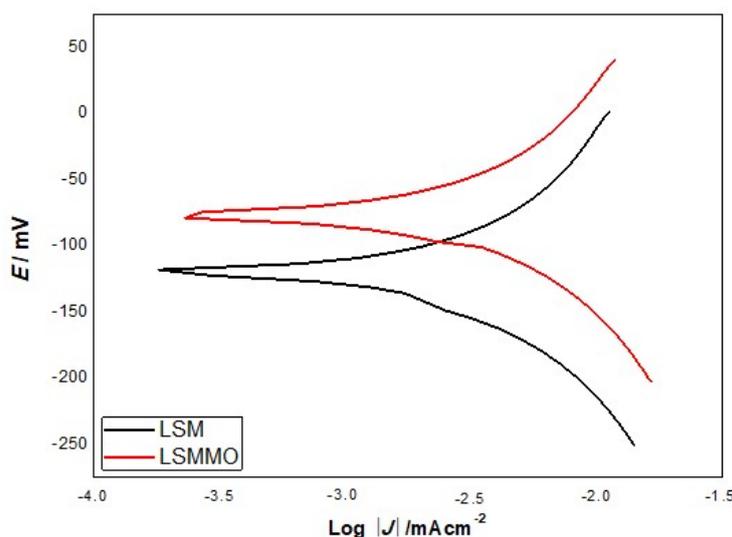


Figura 23: Análise das curvas de troca do Tafel para LSM e LSMMO, medidos em solução de KOH $0,40 \text{ molL}^{-1}$ e solução de H_2O_2 $0,10 \text{ molL}^{-1}$. Uma taxa de varredura de 20 mVs^{-1} .

Tabela 8: Coeficientes de curvas e inclinações de Tafel de regiões anódicas e catódicas para eletrodos LSM e LSMMO suportados em tecido de carbono.

Eletrodos	Coeficiente linear	Inclinação de Tafel	Coeficiente de correlação
LSM _{Anodic}	0.1936	0.1143	0.99356
LSM _{Catodic}	-0.4323	-0.1137	0.99407
LSMMO _{Anodic}	0.2570	0.1284	0.99625
LSMMO _{Catodic}	-0.3463	-0.1015	0.99530

Para eletrodos não metálicos com superfícies irregulares, em muitos casos, a área eletroativa, onde ocorrem as reações eletroquímicas, é significativamente diferente da área geométrica (TRASATTI, 1991; TAKEDA, 2020). Assim, para melhor compreender as respostas eletroquímicas apresentadas, a área eletroativa dos eletrodos LSMMO e LSM foram determinados usando a equação 4.7.

Os valores encontrados para as áreas eletroativas foram 2,3 cm² e 1,6 cm² para os eletrodos LSMMO e LSM, respectivamente. Uma área eletroativa maior para LSMMO era esperada a partir dos resultados eletroquímicos, pois, a presença de óxidos de molibdênio misturados com estrôncio e lantânio promove um melhor desempenho eletroquímico e, conseqüentemente, uma maior área eletricamente ativa (BODE, 2018; KINDERMANN, 1996).

4.3.5. Efeito da concentração de H₂O₂ no RRPB no eletrodo LSMMO

A figura 24a mostra a influência da concentração de peróxido de hidrogênio na atividade electrocatalítica do catalisador LSMMO suportado em tecido de carbono. A concentração de KOH foi fixada em 0,40 molL⁻¹. Em comparação, a concentração de peróxido foi alterada de 0,07 molL⁻¹ para 0,10 molL⁻¹. Pode-se observar que o

desempenho catalítico é fortemente dependente da concentração de peróxido e a densidade de corrente aumenta linearmente com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio, conforme mostrado na figura 24b. Isso sugere que o LSMMO é adequado para o estudo do RRPH (PATRA, 2009; HALL, 1999). Mudanças de inclinação da curva de voltametria entre -0,5 V e -0,6 V são observadas para o RRPH (PATRA, 2009). Em todas as concentrações, há uma limitação de aumentar a densidade de corrente catódica. Isso, provavelmente, é causado pela limitação do transporte de massa, que pode ser minimizado pelo uso do fluxo de eletrólitos.

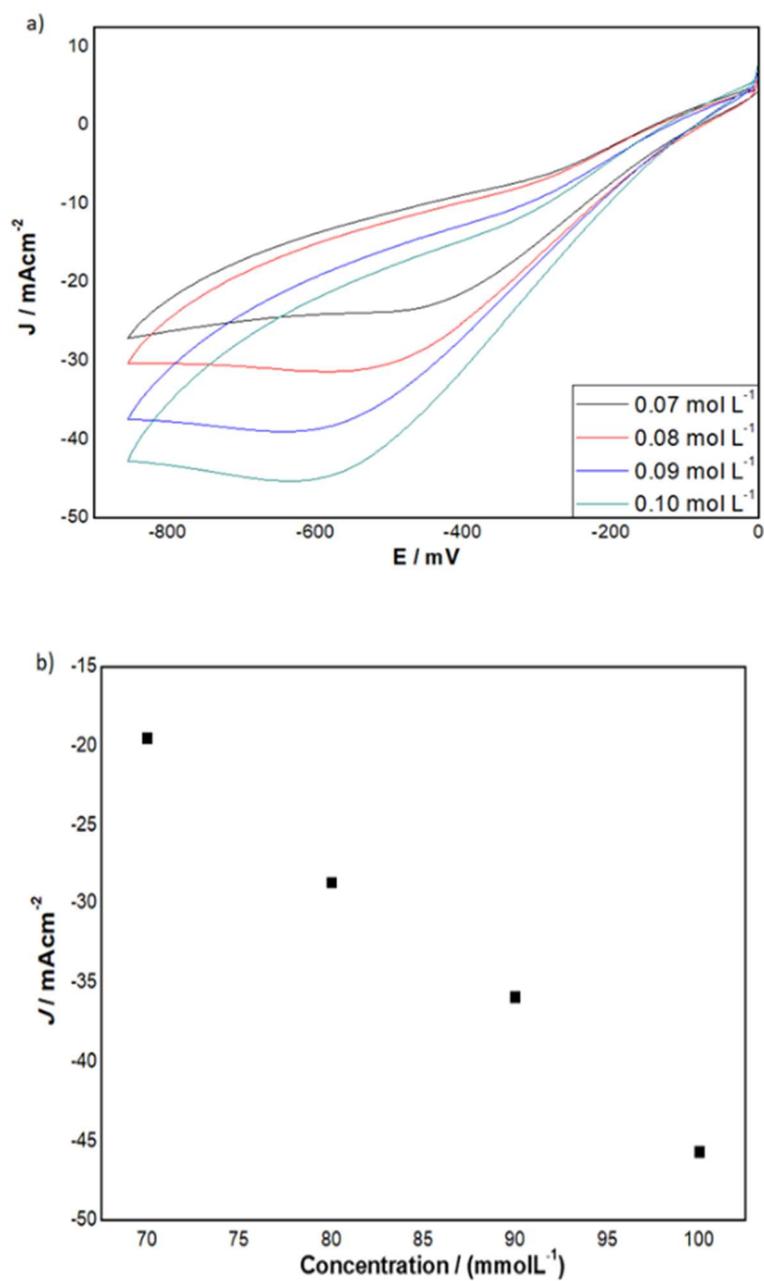


Figura 24: Voltamogramas cíclicos do LSMMO (a) e densidade de corrente de pico (b) em função das concentrações de H₂O₂ em 0,40 molL⁻¹ KOH; Velocidade de varredura: 20 mVs⁻¹ e Potencial / V vs. 0,1 molL⁻¹ KCl.

4.3.6. Teste de desempenho da pilha em compartimento único

Os materiais foram submetidos à análise EIE de uma célula a combustível do sistema de compartimento único, na qual, o peróxido de hidrogênio, em meio alcalino, comportou-se tanto como combustível quanto como oxidante.

A figura 25 é uma representação esquemática da montagem da célula de compartimento único. Nesta montagem, os dois eletrodos com eletrodos LSM e LSMMO foram usados sucessivamente como cátodos, uma placa de níquel, de 1,00 cm² de área, como ânodo em um eletrólito composto por 0,10 molL⁻¹ de H₂O₂ e 0,40 molL⁻¹ KOH. Em todos os casos, foi borbulhado N_{2(g)} nas soluções antes das medições elétricas, a montagem é mostrada na figura 26.

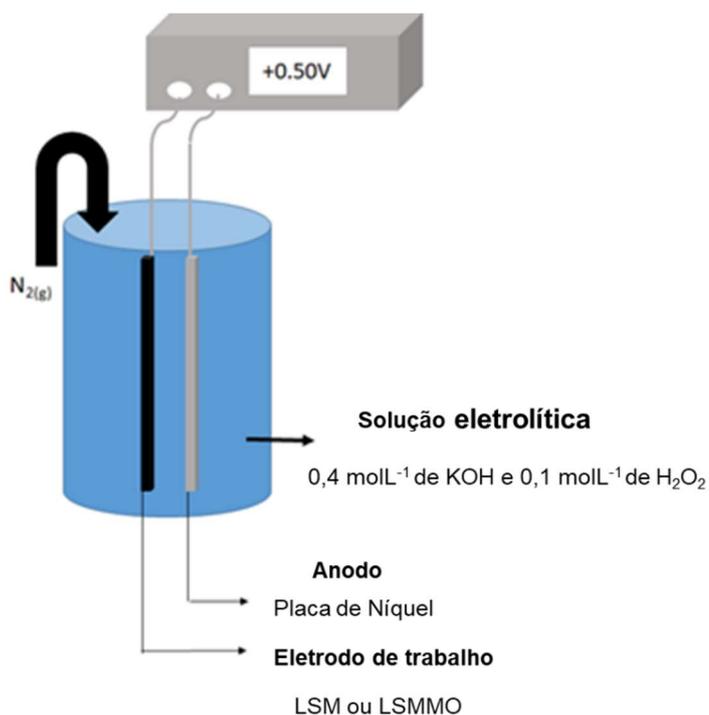


Figura 25: Representação esquemática da montagem da célula de compartimento único no sistema de dois eletrodos usando eletrodos LSM ou LSMMO como cátodos e uma placa de níquel como ânodo.

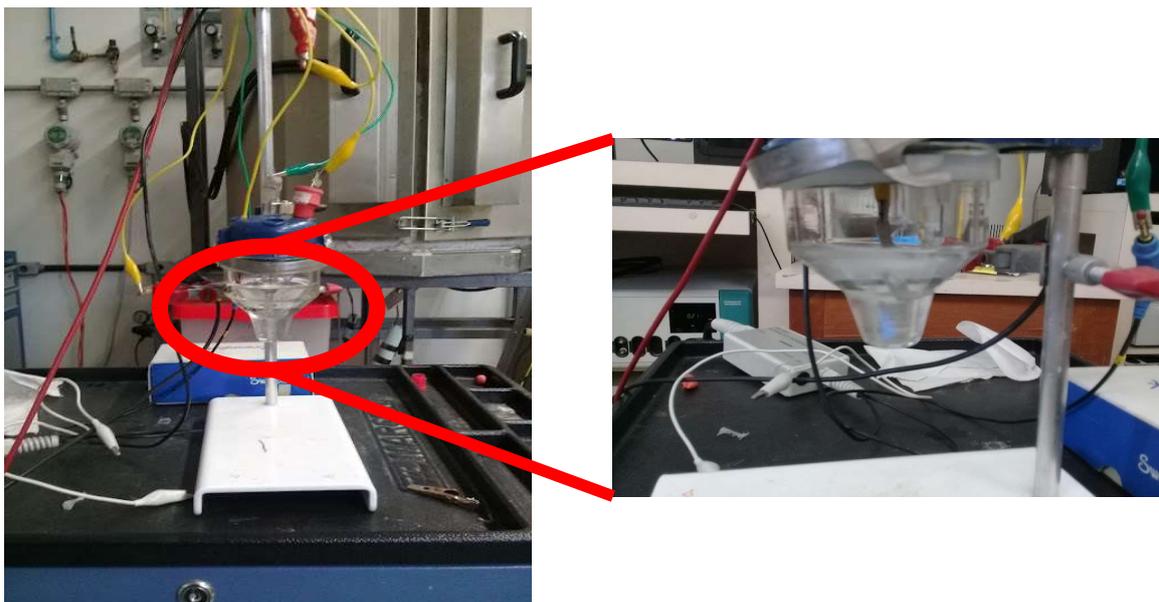


Figura 26: Montagem da pilha de peróxido de hidrogenio direto.

Esta caracterização foi realizada para estudar o efeito da aplicação de uma corrente catódica e da presença de óxidos de molibdênio mistos no comportamento eletroquímico do sistema. Os manganitas de lantânio são condutores de elétrons (BELARDI, 2008) e os óxidos de molibdênio mistos influenciam a condutividade elétrica dos materiais (VASALA, 2011).

Diagramas de impedância eletroquímica de materiais condutores, sendo condutores eletrônicos e iônicos, podem ser interpretados como a soma da resistência eletrolítica, da impedância associada à transferência de elétrons e íons, devido aos fenômenos que ocorrem nas interfaces dos coletores / eletrodos e eletrodo / eletrólitos, e da impedância associada aos fenômenos de adsorção e difusão (BELARDI, 2008). Há contribuições das interfaces LSM ou LSMMO.

OH_2^- / eletrólito e Ni / eletrólito. Considerando que as contribuições relacionadas ao Ni/eletrólito podem ser desprezadas, pois estão em regime permanente, as contribuições associadas ao LSM ou LSMMO / eletrólito são majoritárias. Neste trabalho, não foi possível avaliar as propriedades intrínsecas dos eletrodos.

Os diagramas de Nyquist, mostrados na figura 27, apresenta um comportamento semelhante para todas as configurações. Em altas frequências,

observa-se a resistência eletrolítica (R_{Ohm}) correspondente ao valor de interseção no eixo horizontal (HORSLEY, 2018). Em médias frequências, um semicírculo está associado ao processo de transferência de carga e, em baixas frequências, observa-se um comportamento associado à difusão (HORSLEY, 2018). R_{Ohm} está, como esperado, localizado na mesma posição para LSM e LSMMO ao usar uma solução $0,10 \text{ molL}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$. A resistência de transferência de carga (R_{ct}) é determinada simulando um circuito equivalente de uma resistência em série com impedância de Warburg e em paralelo com um elemento de fase constante (CPE).

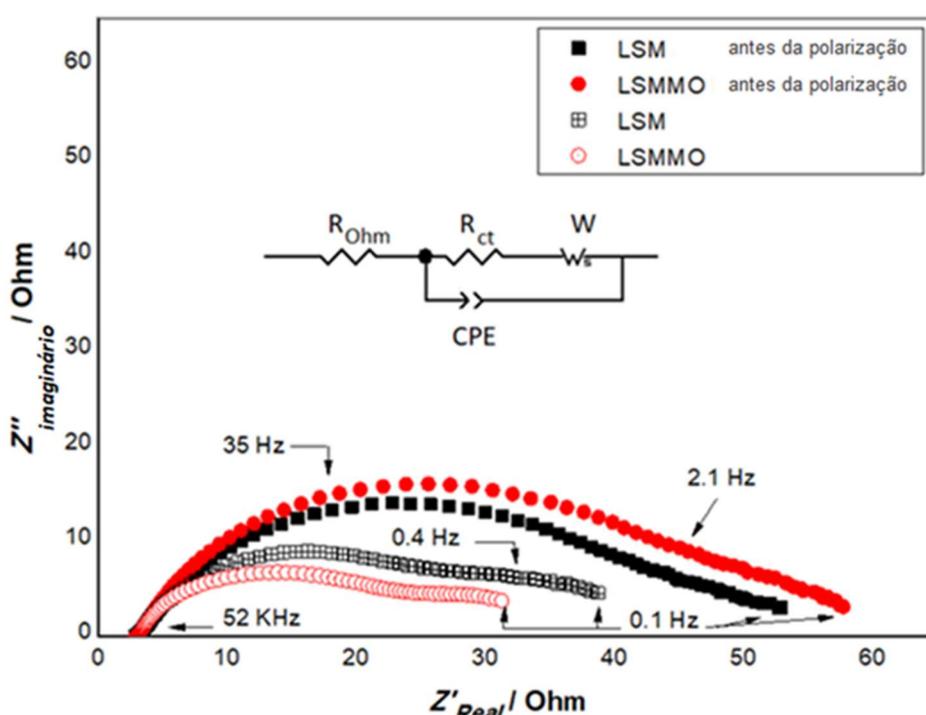


Figura 27: Gráfico de Nyquist de pilha direta de peróxido de hidrogênio de compartimento único usando uma placa de níquel como catalisador de ânodo e vários catalisadores de cátodo (LSM e LSMMO). No topo do diagrama de Nyquist está o circuito equivalente do sistema.

Geralmente, a dupla camada elétrica na interface eletrodo-eletrólito não tem um comportamento de capacitância pura e está associada a uma impedância chamada “elemento de fase constante”, CPE (HELI, 2014; YANG, 2012) que possui um ângulo de fase, independente da frequência, diferente de 90° . Este comportamento está associado principalmente à falta de homogeneidade do eletrodo sólido que leva a uma distribuição de densidade de corrente (FRICKE, 1932; BURG, 1984; BARSOUKOV, 2005).

A expressão matemática do CPE (equação 4.11) é:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(i\omega)^P} \quad (4.11)$$

Onde T e P são os parâmetros utilizados na simulação do CPE. Quando $P \sim 0,5$, o processo é puramente difusivo e Z_{CPE} é uma impedância de Warburg. Quando $P \sim 1$, o processo é estritamente capacitivo e T corresponde ao valor da capacitância.

O elemento CPE representa um capacitor não ideal e substitui a capacitância devido à sua rugosidade e superfície heterogênea. Isso ocorre devido à limitação no transporte de massa devido à difusão de íons através de eletrodos de superfície rugosa e reações de decomposição homogênea, o que é esperado em catalisadores de perovskita (YUNPHUTTHAA, 2018). Os valores calculados para cada elemento após a simulação do circuito equivalente da figura 19a estão representados na tabela 9. Valores de $P < 1$ confirmam a não homogeneidade da superfície do eletrodo.

A impedância de Warburg é devida à difusão de íons do eletrólito para o eletrodo (YANG, 2012). O elemento Warburg utilizado na simulação é um elemento Warburg Finito Generalizado, GFW, de expressão (ZView®):

$$W_S = \frac{W_R}{(j \cdot W_T \cdot \omega)^{W_P}} \cdot \tanh(j \cdot W_T \cdot \omega)^{W_P} \quad (4.12)$$

Onde W_R , W_T e W_P são os parâmetros utilizados na simulação de W_S .

Este elemento traduz uma difusão lenta ou finita através do eletrodo e é observado no semicírculo na extremidade de baixa frequência.

Para resistência total, figura 28, ao observar o comportamento de eletrodos não polarizados, o eletrodo LSMMO apresenta uma resistência superior ao LSM, o que já era esperado, provavelmente devido à presença do óxido SrMoO_4 , que poderia aumentar a resistência do material (VASALA, 2011). Para ambos os eletrodos, observa-se uma diminuição considerável na resistência de transferência de carga após a polarização. Esse resultado concorda com o relatado anteriormente, onde a aplicação de correntes catódicas promove um aumento de sítios ativos na superfície da perovskita devido à redução intersticial de manganês (BELARDI, 2008). Após a

polarização, é observado uma ligeira diminuição na resistência para o eletrodo LSMMO em relação ao LSM, o que sugere que a polarização pode ter influenciado o estado de oxidação de parte dos óxidos de molibdênio mistos, pois SrMoO_4 pode ser facilmente reduzido a SrMoO_3 , que é um melhor condutor (VASALA, 2011).

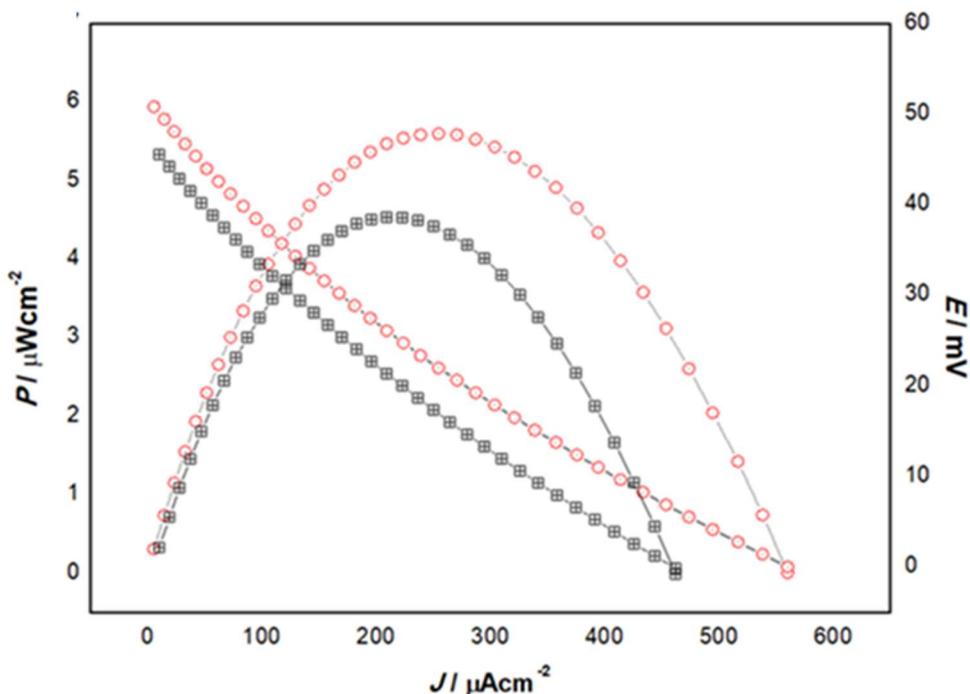


Figura 28: Densidade de potencial e potência da célula de combustível após polarização.

No cátodo, as reações RRPH e RRO ocorrem devido à decomposição do peróxido de hidrogênio. Os dados na figura 28, mostram que a célula baseada em LSMMO apresentou uma densidade de potência de $5,6 \mu\text{Wcm}^{-2}$ que é 21% maior que o valor de LSM ($4,6 \mu\text{Wcm}^{-2}$). Os resultados mostraram uma influência significativa na resistência do sistema. Durante a evolução do potencial em função da densidade de corrente, observa-se principalmente a queda ôhmica relacionada à resistência elétrica dos materiais que compõem a célula a combustível. Observamos efetivamente uma diminuição linear do potencial (TICIANELLI, 2013). As quedas relacionadas à ativação do eletrodo em baixas densidades de corrente e difusão de reagentes não são claramente observadas em altas densidades de corrente. Yang e col. (YANG, 2012) relataram valores de densidade de potência superiores aos descritos neste trabalho, para célula a combustível peróxido-peróxido direto em diferentes compartimentos,

com variação de pH. Essa variação é explicada pelo fato de este trabalho medir o desempenho de catalisadores catódicos e, para tanto, adotar uma montagem em um único compartimento, no mesmo pH, o que reduz a diferença de potencial da bateria e, conseqüentemente, sua densidade de potência.

Após a polarização, as impedâncias calculadas concordam com o comportamento da densidade de potência da célula de combustível: LSMMO tem o menor valor de resistência total, maior condutividade e maior densidade de potência que o LSM.

A configuração, neste trabalho, teve como principal objetivo comparar os os materiais com e sem a presença do molibdênio. O sistema foi construído sem fluxo e apresentou uma pequena diferença de potencial que indica que o níquel não é o ânodo ideal para esta pilha. Embora o níquel seja um material amplamente utilizado em catalisadores eletroquímicos (SLIS, 2019), o eletrodo de níquel usado no nosso trabalho possui uma pequena área ativa, uma morfologia com uma área maior provavelmente favoreceria o desempenho da pilha a combustível. Apesar da influência da montagem da pilha, os experimentos realizados foram suficientes para mostrar que óxidos de molibdênio mistos influenciam o desempenho de uma pilha DLFC e que o RRPB é catalisado pela perovskita LSM.

Tabela 9: Parâmetros EIE para a pilha a combustível de peróxido de hidrogênio direto de compartimento único usando placa de níquel como catalisador anódico e catalisadores catódicos LSM e LSMMO.

Ânodo – cátodo	R_{ohm} (ohm cm ²)	R_{ct} (ohm cm ²)	CPE (F, cm ⁻² , s ⁻ⁿ)		GFW		
			$T \times 10^{-3}$	P	W_R	W_T	W_P
			(s ⁿ / ohm cm ²)		(ohm cm ²) (s ⁻¹)		
Ni-LSM	3,500 (0,006)	24,1 (0,3)	1,38 (0,02)	0,760 (0,003)	14 (1)	1,5 (0,6)	0,41 (0,03)
Ni-LSMMO	3,480 (0,005)	16,3 (0,6)	1,22 (0,03)	0,780 (0,002)	16 (2)	2,9 (0,5)	0,31 (0,02)
Ni-LSM Antes da polarização	3,510 (0,006)	42,0 (0,2)	0,72 (0,03)	0,740 (0,004)	6 (1)	0,9 (0,3)	0,51 (0,02)
Ni-LSMMO Antes da polarização	3,490 (0,007)	45,8 (0,2)	0,56 (0,02)	0,760 (0,003)	9 (1)	0,8 (0,4)	0,47 (0,01)

Nota: R_{ohm} = resistência ôhmica, R_{ct} = resistência de transferência de carga, CPE = elemento de fase constante definido por dois valores, T e P , GFW = elemento de Warburg finito generalizado definido por três valores, W_R , W_T e W_P .

5. Considerações finais

Nesta tese foram desenvolvidos eletrodos, baseados em catalisadores do tipo perovskita, neste caso, manganita de lantânio dopada com estrôncio, e molibdênio.

Os eletrodos desenvolvidos foram produzidos pela rota Sol-Gel, com ácido cítrico como precursor e foram suportados em um tecido de carbono. Nesta tese, o principal objetivo era avaliar o efeito do molibdênio, juntamente com a perovskita, na reação de redução do peróxido de hidrogênio. Também se fez necessário, avaliar as espécies formadas durante a rota sintética, assim como a eficiência do processo de recobrimento do material de suporte com o material catalítico.

Neste trabalho, duas fases foram produzidas para o LSM, sendo a perovskita, a de interesse, e a dos óxidos de lantânio, que é um resíduo comum da reação de formação da perovskita, manganita de lantânio dopada com estrôncio, pela rota Sol-Gel. Para o LSMMO, como desejado, foi obtido a perovskita e os óxidos mistos de molibdênio com estrôncio ou lantânio, SrMoO_4 e La_2MoO_6 , cujo efeito na resposta eletrocatalítica foi investigado.

O trabalho apresenta a deposição eficiente do material catalítico sobre o tecido de carbono, utilizando o método imersão. A utilização de métodos eficientes, de baixa complexidade e custo para a produção dos eletrodos são de grande importância, em especial, quando se trata de pequenas melhorias em materiais para geração de energia, como neste trabalho.

Os eletrodos sem a presença do molibdênio, LSM, e com a presença de molibdênio, LSMMO, foram avaliados em um meio alcalino, no qual, o peróxido de hidrogênio atuou tanto como combustível quanto como oxidante. A reação de redução do peróxido de hidrogênio, RRP_H, assim como a reação de redução do oxigênio, RRO, são catalisadas devido a coexistência das espécies Mn^{3+} e Mn^{4+} , na fase perovskita, e estão presentes em ambos os materiais.

O efeito da presença do molibdênio no eletrodo, se destaca ao avaliar a densidade de corrente obtida neste trabalho, para as reações de redução, nas quais, o eletrodo LSMMO apresenta uma performance aumentada em mais de 30%, quando

comparada a do LSM. Devido a decomposição espontânea do peróxido de hidrogênio, os valores de densidades são uma somatória das reações de redução do peróxido de hidrogênio e do oxigênio, mas, em ambos os casos, há uma melhora na presença do molibdênio. Isso se dá devido a sinergia entre as respostas eletroquímicas da perovskita e as dos óxidos mistos de molibdênio presentes.

A área ativa de um eletrodo não é, necessariamente, sua área geométrica, pois está ligada a adsorção e a própria resposta eletroquímica do material. A melhoria na área ativa do eletrodo LSMMO foi um importante resultado, pois indica o favorecimento das reações catalíticas de interesse.

Os resultados obtidos, para uma pilha completa peróxido de hidrogênio / peróxido de hidrogênio, evidenciaram a melhora na performance do eletrocatalisador de perovskita na presença do molibdênio, para cátodo. A sinergia dos óxidos mistos de perovskita e molibdênio, após polarização, promoveu melhores propriedades catalíticas do que as perovskitas LSM. A presença de cátions de molibdênio no eletrodo de lantânio manganita dopado com estrôncio melhorou significativamente a atividade catalítica das reações de peróxido de hidrogênio e redução de oxigênio, mesmo tendo ocorrido perdas de ativação devido à montagem da pilha, que limitaram o desempenho eletroquímico.

Por fim, de um modo geral, esta tese apresentou resultados relevantes para a área de pilhas a combustível de peróxido de hidrogênio direto e, conseqüentemente, para reações de catálise eletroquímica. Considerando-se o uso de materiais mais sustentáveis para a produção de energia, as pilhas a combustível se destacam para as mais diversas aplicações. Os trabalhos apresentados trazem resultados inovadores via processos sustentáveis e aponta para possíveis aplicações do uso concomitante de diferentes óxidos e perovskitas, que são catalizadores de baixo custo e apresentam alta eficiência, com intuito de potencializar a resposta catalítica.

Alguns aspectos a serem investigados, para complementar os estudos até aqui realizados, são apresentados a seguir:

- Estudar e otimizar a montagem da pilha completa de peróxido de hidrogênio / peróxido de hidrogênio;

- Estudar e otimizar diferentes ânodos a serem aplicados na pilha completa de peróxido de hidrogênio / peróxido de hidrogênio;
- Estudar e otimizar diferentes combustíveis a serem aplicados na pilha de líquido direto que utiliza o peróxido de hidrogênio como oxidante;
- Produzir materiais com diferentes composições de molibdênio;
- Caracterizar os materiais catalisadores obtidos quanto as suas propriedades físicas e eletrocatalíticas;
- Realizar misturas de diferentes eletrocatalisadores e caracterizar quanto as suas propriedades físicas e eletrocatalíticas;
- Testas diferentes temperaturas de operação para os diferentes materiais eletrocatalisadores produzidos, nas pilhas completas.

Referências

- Amado, R. S. *et al.* **Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações.** Química Nova, v. 30, p.189-197, 2007.
- Amrouche, A. *et al.* **Electrochemical performance of catalyst couples M / stainless steel 430 (M: Ni, Co, and Cu) for the hydrogen production in KOH electrolyte.** J. Solid State Electrochem. v. 23, p. 2961–2968, 2019.
- An L.; *et al.* **Agar chemical hydrogel electrode binder for fuel-electrolyte-fed fuel cells.** Appl. Energy. v. 109, p. 67–71, 2013.
- An L.; *et al.* **An alkaline direct ethylene glycol fuel cell with an alkali-doped polybenzimidazole membrane.** Int. J. Hydrog. Energy, v. 38, p. 10602–10606, 2013.
- An ; L. *et al.* **A novel direct ethanol fuel cell with high power density.** J. Power Sources. v. 196, p. 6219–6222, 2011.
- An ; L. *et al.* **Charge carriers in alkaline direct oxidation fuel cells.** Energy Environ. Sci. v. 5, p. 7536–7538, 2012.
- An; L. *et al.* **The dual role of hydrogen peroxide in fuel cells.** Sci. Bull. v. 60 (1), p. 55–64, 2015.
- Antolini E.; Gonzalez, E. R. J. **Alkaline direct alcohol fuel cells.** Power Sources, v. 195, p. 3431–3450, 2010.
- Antolini, E. **Catalysts for direct ethanol fuel cells.** J. Power Sources, v. 170, p. 1–12, 2007.
- Antolini, E. **Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells: Part II. Electrochemical Properties.** Appl. Catal., B, v. 74, p. 337–350, 2007.

Antoniassi, J. L. **A difração de raios X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA** (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo), 2010.

Araújo, J. C. D.; *et al.* **A. Síntese da hidroxiapatita e refinamento estrutural por difração de raios-x.** Química Nova, v. 30, p. 1853-1859, 2007.

Aslam, N. *et al.* **Overview on direct formic acid fuel cells (DFAFCs) as an energy sources.** APCBEE Procedia. V. 3, p. 33 – 39, 2012.

Away, 2022. Disponível em: <https://away.iol.pt/energia/renovavel/hidrogenio-em-destaque-citroen-jumpy-em-utilizacao-intensiva-da-boas-indicacoes/20220219/6211221c0cf21847f0ac108b>. Acesso em 19 mai. 2022.

Bagotsky V.S. **Fundamentals of Electrochemistry**, John Wiley & Sons, Inc., Second Edition, Hoboken, New Jersey. 2006

Barakat, N. A. M. *et al.* **Ni&Mn nanoparticles-decorated carbon nanofibers as effective electrocatalyst for urea oxidation.** Appl. Catal. A. v. 510, p. 180-188, 2016.

Barbucci, A. *et al.* **Electrochemical investigation of mixed ionic / electronic cathodes for SOFCs.** Solid State Ionics, v. 176, p. 1753-1758, 2005.

Barsoukov, E.; *et al.* **Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications**, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., p. 616, 2015.

Belardi, R. M.; *et al.* **Electrical study of cathodic activation and relaxation of La_{0,80}Sr_{0,20}MnO₃.** Ionics (Kiel), v. 15, p. 227-232, 2008.

Bezerra, F. *et al.* **Oxidative Dehydration of Glycerol over Molybdenum- and Vanadium-Based Catalysts.** J. Braz. Chem. Soc. v. 30 (5), p. 1025-1033, 2019.

Bode, G. L.; *et al.* **Electrochemical and Operando Spectroscopic Studies of Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-d} Anode Catalysts in Solid Oxide Fuel Cells Operating with Direct Alcohol Fuels.** ChemElectroChem. v. 5 (21), p. 3162-68, 2018.

Bommer, H.; **Die Gitterkonstanten der C-Formen der Oxyde der seltenen Erdmetalle.** Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie. v. 241(2-3), p. 273–280, 1939.

Brett C. M. A., O. **Electrochemistry: principles, methods am applications.** Oxford University Press. New York, 1993.

Burg, G. J. *et al.* **The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element.** J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. v. 176, p. 275–295, 1984.

Cai, Z.; *et al.* **MnO₂ nanosheets as a high-efficiency electrocatalyst for H₂O₂ reduction in alkaline médium.** RSC Adv. v. 6, p. 2546–2551, 2016.

Callister, W. D. **Materials Science and Engineering: an introduction**. New York: John Wiley & Sons, 2001.

Chu S.; *et al.* **Opportunities and challenges for a sustainable energy future**. *Nature*. v. 488, p. 294–303, 2012.

Cina, S. J.; *et al.* **Hydrogen peroxide: a source of lethal oxygen embolism**. *The American Journal of Forensic Medicine and Pathology*. v. 15 (1), p. 44-50, 1994.

CNN BBRASIL, 2021. Disponível em: <https://www.cnnbrasil.com.br/business/inflacao-sofre-impacto-da-criese-hidrica-a-pior-dos-ultimos-91-anos-no-brasil/> >. Acesso em 19 Mai. 2022.

CNN BBRASIL, 2022. Disponível em: <<https://www.cnnbrasil.com.br/tecnologia/estudo-mostra-indicadores-que-contribuiram-para-a-criese-climatica-e-recordes-em-2021/>>. Acesso em 19 Mai. 2022.

De Souza, S. *et al.* **Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low temperature**. *Solid State Ionics*. v. 98, p. 57-61, 1997.

Déctor A. *et al.* **Formic acid microfluidic fuel cell evaluation in different oxidant conditions**. *Electrochim. Acta*. v. 92, p. 31–35, 2013.

Dedavid, B. A.; *et al.* **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EdiPUCRS, 2007.

Demirci, U. B. **How green are the chemicals used as liquid fuels in direct liquid-feed fuel cells?** *Environ Int.* v. 35, p. 626-631, 2009.

Efremov, V. A. *et al.* **Actual structure of tetragonal Ln₂O₂MnO₄ and factors, determining the forming structure coordination polyhedra**. *Koord. Khim.* v. 13, p. 1276-1282, 1987

EG&G Technical Services, Inc. **Fuel Cell Handbook**, Seventh Edition, Morgantown, West Virginia, 2004.

EPE (2021), **Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2021 ano base 2020**, EPA, Brasil, 2021

Eriksson, S. G. *et al.* **A Neutron Powder Diffraction and Inelastic Light Scattering Study of (La,Sr)MnO₃+δ**. *Mater. Sci. Forum*. v. 378-381, p. 505-510, 2001.

Escalona J. M. E.; *et al.* **A step-by-step methodology to construct a model of performance of molten carbonate fuel cells with internal reforming**. *International journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 15739-15751, 2011

Fearn, S. *et al.* **Measurement of oxygen transport in La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ perovskite grains**. *Solid State Ionics*. v. 211, p. 51-57, 2012.

Florio, D.Z. de; *et al.* **Ceramic materials for fuel cells**. *Cerâmica*. v. 50, p. 275-290, 2004.

FOLHA DE SÃO PAULO. Disponível em: <https://www1.folha.uol.com.br/mercado/2018/07/servicos-caem-38-em-maio-com-impacto-de-paralisacao-de-caminhoneiros.shtml>. Acesso em 19 mai. 2022.

Franco, E. G. **Desenvolvimento de Novos Eletrocatalisadores para células a combustível a membrana polimérica trocadora de prótons**. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, São Paulo. 2005.

Fricke, H. **XXXIII. The theory of electrolytic polarization**. *The London, Edinburgh e Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. v. 14(90), p. 310-318, 1932.

Fukuzumi, S.; *et al.* **Hydrogen Peroxide Used as a Solar Fuel in One-Compartment Fuel Cells**. *ChemElectroChem*. v. 3, p. 1978-1989, 2016.

Geng, X.; *et al.* **Ni-Pt / C as anode electrocatalyst for a direct borohydride fuel cell**. *J. Power Sources*. v. 185, p. 627-632, 2008.

Gu L. *et al.* **Cathode electrocatalyst selection and deposition for a direct borohydride / hydrogen peroxide fuel cell**. *J. Power Sources*. v. 173, p. 77-85, 2007.

Hall, B.; *et al.* **Electrochemical oxidation of hydrogen peroxide at platinum electrodes. Part III: Effect of temperature**. *Electrochimica Acta*. v. 44, p. 2455-2462, 1999.

Han X, *et al.* **Numerical analysis of anion-exchange membrane direct glycerol fuel cells under steady state and dynamic operations**. *Int J Hydrogen Energy*. v. 39, p. 19767 - 19779, 2014.

Hasegawa S. *et al.* **Electricity generation from decomposition of hydrogen peroxide**. *Electrochem. Solid. State Lett.* v. 8, p. A119-A121, 2005.

Hasvold, Ø. *et al.* **Power sources for autonomous underwater vehicles**. *J. Power Sources*. v.162, p. 935-942, 2006.

Helli H.; Pishahang J. **Cobalt oxide nanoparticles anchored to multiwalled carbonnanotubes: Synthesis and application for enhanced electrocatalyticreaction and highly sensitive nonenzymatic detection of hydrogenperoxide**. *Electrochimica Acta*. v. 123, p. 518-526, 2014.

Hibino, T. *et al.* **A solid oxide fuel cell using Y-doped BaCeO₃ with Pd-loaded FeO anode and Ba_{0.5}Pr_{0.5}CoO₃ cathode at low temperatures**. *J. Electrochem. Soc.* v. 149, p. A1503-A1508, 2002.

Horsley, J. R. *et al.* **Photoswitchable peptide-based 'on-off'biosensor for electrochemical detection and control of protein-protein interactions**. *Biosens. Bioelectron.* v. 118, p. 188-194, 2018.

Huang, J., Yu, Z., Tang, J., Wang, P., Tan, Q., Wang, J., & Lei, X. **A review on anion exchange membranes for fuel cells: Anion-exchange polyelectrolytes**

and synthesis strategies. International Journal of Hydrogen Energy. v. 47, p-27800-27820, 2022.

Hyppolito, M. A., *et al.* **Otoproteção da amifostina aos efeitos ototóxicos da cisplatina: estudo em cobaias albinas por emissões otoacústicas produtos de distorção e microscopia eletrônica de varredura.** Revista Brasileira de otorrinolaringologia, v. 71, p. 268-273, 2005.

IEA (2021), **World Energy Outlook 2021**, IEA, Paris, 2021. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021>

IRSHAD, M *et al.* **A Brief Description of High Temperature Solid Oxide Fuel Cell's Operation, Materials, Design, Fabrication Technologies and Performance.** Applied Sciences. v. 6. (3), p. 2-23, 2016.

IRSHAD, M. *et al.* **Brief Description of High Temperature Solid Oxide Fuel Cell's Operation, Materials, Design, Fabrication Technologies and Performance.** Applied Sciences. v. 6. p. 2-23, 2016.

Irusta, A.B.S. *et al.* J. Catal. v.187, p. 298-310, 1999.

Jablonski, A.; *et al.* **Electrocatalytic oxidation of ethanol on Pt, Pt-Ru and Pt-Sn nanoparticles in polymer electrolyte membrane fuel cell role of oxygen permeation.** Appl Catal B Environ. v. 115 e 116, p. 25-30, 2012.

Jiamin Xu, *et al.* **Progress and perspectives of integrated thermal management systems in PEM fuel cell vehicles: A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 155, 111908, 2022.

Jouannaux, J. *et al.* **Lanthanum manganite perovskite ceramic powders for CO₂ splitting: Influence of Pechini synthesis parameters on sinterability and reactivity.** Ceram. Int. v. 45, p. 15636-15648, 2019.

Kim, M. S; *et al.* **A highly efficient synthesis approach of supported Pt-Ru catalyst for direct methanol fuel cell.** Electrochimica Acta. v. 55, p. 4543-4550, 2010.

Kindermann, L.; *et al.* **Chemical compatibility of the LaFeO₃ base perovskites (La_{0.6}Sr_{0.4})zFe_{0.8}M_{0.2}O_{3-δ} (z = 1, 0.9; M = Cr, Mn, Co, Ni) with yttria stabilized zirconia.** Solid State Ionics. v. 89, p. 215-220, 1996.

Kwon, B. *et al.* **Molybdenum dioxide-based anode for solid oxide fuel cell applications.** Journal of Power Sources. v. 243, p. 203-210, 2013.

Lao S.J.; *et al.* **A development of direct hydrazine / hydrogen peroxide fuel cell.** J. Power Sources. v. 195, p. 4135–4138, 2010

Larminie J.; *et al.* **Dicks A., Fuel Cell Systems Explained**, John Wiley & Sons, Ltd, Second Edition, 2003

Le, T. H.; *et al.* **Modeling and optimization of direct urea-hydrogen peroxide fuel cell using the integration of artificial neural network and bio-inspired algorithms.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 922, p. 116783, 2022.

Leroy, F.; *et al.* **Rationalization of the Behavior of Solid-Liquid Surface Free Energy of Water in Cassie and Wenzel Wetting States on Rugged Solid Surfaces at the Nanometer Scale.** Langmuir. v. 27(2), p. 637-645, 2011.

Li, J.; *et al.* **Effects of pre-calcined YSZ powders at different temperatures on Ni-YSZ anodes for SOFC.** Journal of Alloys and Compounds. v. 414, p. 152, 2006.

Li, S. *et al.* **Influence of Surface Roughness Lay Directionality on Scuffing Failure of Lubricated Point Contacts.** Journal of Tribology. v. 135(4), p. 41502-41512, 2013.

Li, X.; *et al.* **Na_{0.9}Ni_{0.45}Ti_{0.55}O₂ as novel bipolar material for sodium ion batteries.** Solid State Ionics. v. 334, p. 14-20, 2019.

Li, Y.; *et al.* **Improved electrochemical performances of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ modified by Graphene / V₂O₅ co-coating.** Ceram. Int. v. 47, p. 21759, 2021.

LIMA, S. C. **Estudo da técnica de difração de raios X.** Trabalho de Conclusão de Curso de Bacharelado em Física, Universidade Estadual de Feira de Santana, 2006.

Livshits V.; *et al.* **Progress in the development of a high power, direct ethylene glycol fuel cell (DEGFC).** J Power Sources. v. 161, p. 1187-1191, 2006.

Luo N. *et al.* **Kim K.J. et al. NaBH₄ / H₂O₂ fuel cells for air independent power systems.** J. Power Sources. v. 185, p. 685-690, 2008.

Lv, S. *et al.* **Mesoscopic TiO₂ / CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells with new hole-transporting materials containing butadiene derivatives.** Chem. Commun. v. 50, p. 6931, 2014.

Ma J.; *et al.* **A comprehensive review of direct borohydride fuel cells.** Renew Sust. Energ. Rev. v. 14, p. 183-199, 2010.

MA McCoy, *et al.* **Phase stability and interfacial structures in the SrO-SrTiO₃ system.** Philosophical Magazine A. v. 75, p. 833-846, 1997.

Maniam, K.K.; *et al.* **Progress in the Development of Electrodeposited Catalysts for Direct Liquid Fuel Cell Applications.** Appl. Sci. v. 12, p. 501-532, 2022.

Martínez-Coronado, R. *et al.* **SrMo_{0.9}Co_{0.1}O_{3-δ} : Um ânodo potencial para células de combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (IT-SOFC).** J. Power Sources. v. 258, p. 76 - 82, 2014.

Martins, R.F. *et al.* **Synthesis and characterization of NiO-YSZ for SOFCs.** Mater. Res. Bull. v. 44. p. 451-456, 2009.

Medina, M.; *et al.* **Facile One-Step Electrodeposition Fabrication of Amorphous MoS₂ Catalysts in Titanium for Hydrogen Evolution Reaction.** J. Braz. Chem. Soc. v. 30 (10), p. 2210-2218, 2019.

Mihn, Nguyen, Q.; **Solid oxide fuel cell technology—features and applications.** *Solid State Ionics.* v. 174, p. 271, 2004.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2018. **Acordo de Paris.** Disponível em: [http: / / www.mma.gov.br / clima / convencao-das-nacoes-unidas / acordo-de-paris](http://www.mma.gov.br/ clima / convencao-das-nacoes-unidas / acordo-de-paris). Acesso em 19 mai. 2022.

MOTOR24, 2020. Disponível em: [https: // www.motor24.pt / sites / welectric / pilha-de-combustivel-toyota-leva-navio-a-dar-a-volta-ao-mundo / 816609 /](https://www.motor24.pt/sites/welectric/pilha-de-combustivel-toyota-leva-navio-a-dar-a-volta-ao-mundo/816609/) Acesso em 19 mai. 2022.

Moure, C.; *et al.* *Progress in Solid State Chemistry.* v. 43 (4), p. 123-148, 2015.

Ong, B.C. *et al.* *Direct liquid fuel cells: A review.* *Int J Hydrogen Energy.* v. 42, p. 10142-10157, 2017.

Patra, S.; Munichandraiah, N. *J. Chem. Sci.* v. 121, p. 675-683, 2009.

PENA, E Q. *et al.* **Caracterização dos parâmetros de porosidade de concentrados de minérios de ferro pelo método de adsorção de nitrogênio.** *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração,* v. 4, n. 4, p. 53-57, 2013.

Plonczak, P. *et al.* **Electrochemical properties of dense (La, Sr)MnO₃ – δ films produced by pulsed laser deposition.** *Solid State Ionics.* v. 217, p. 54-61, 2012.

Poux, T. A. *et al.* **Electrocatalysis of hydrogen peroxide reactions on perovskite oxides: experiment versus kinetic modeling.** *Phys. Chem. Chem. Phys.* v. 16 p. 13595—13600, 2014.

Prater, D.N.. *et al.* **Energy density of a methanol / hydrogen-peroxide fuel cell.** *Appl. Energy,* v. 74, p. 135–140, 2003.

Rabelo, M. C. *et al.* **Synthesis and Characterization of La_{1-x}Sr_x MnO_{3± δ} Powders Obtained by the Polymeric Precursor Route.** *Mater. Res.* v.14, p. 91–96, 2011.

Raman R.K.; *et al.* **A high output voltage direct borohydride fuel cell.** *Electrochem. Solid State Lett.* v.7, p. A488–A491, 2004.

Randles J. E. B. **Kinetics of rapid electrode reactions.** *Discuss. Faraday Soc.* v. 1, p. 11-19, 1947.

Ren, T., *et al.* **Enhancing the high-voltage performances of Ni-rich cathode materials by homogeneous La₂O₃ coating via a freeze-drying assisted.** *Ceramics International.* v. 44(12), p. 14660-14666, 2018.

- Rice, C.; *et al.* **Catalysts for direct formic acid fuel cells.** *J Power Sources.* v. 115, p. 229 – 235, 2003.
- Rietveld, H.; **A profile refinement method for nuclear and magnetic structures.** *Journal of Applied Crystallography.* v. 2, p. 65-71, 1969.
- Rørmark, L.; *et al.* **T. Oxygen stoichiometry and structural properties of $\text{La}_{1-x}\text{AxMnO}_{3\pm\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}$ or Sr and $0 \leq x \leq 1$).** *Journal of Materials Chemistry.* v. 12(4), p. 1058–1067, 2002.
- Sakamoto, T. *et al.* **In-situ visualization of N_2 evolution in operating direct hydrazine hydrate fuel cell by soft X-ray radiography.** *J. Power Sources.* v. 252, p. 35-42, 2014.
- Sakamoto, T. *et al.* **Platinum group metal-free direct hydrazine alkaline membrane fuel cell.** *J Power Sources.* v. 234, p. 252 – 259, 2013.
- Sanli A.E.; *et al.* **A possible future fuel cell: the peroxide / peroxide fuel cell.** *Int. J. Energy Res.* v. 37, p. 1488–1497, 2013.
- Santos, D.M.F.; *et al.* **Perovskite cathodes for NaBH_4 / H_2O_2 direct fuel cells.** *Electrochim. Acta.* v. 178, p. 163–170, 2015.
- Savinova, E.R.; *et al.* **Structure and activity relations in the hydrogen peroxide reduction at silver electrodes in alkaline NaF/NaOH electrolytes.** *Eletrochimica Acta.* v. 44, p. 1341-1348, 1998.
- Selvarani G. *et al.* **A direct borohydride fuel cell employing Prussian Blue as mediated electron-transfer hydrogen peroxide reduction catalyst.** *J. Power Sources.* v. 178, p. 86–91, 2008.
- Serov, A.; *et al.* **Direct hydrazine fuel cells: a review.** *Appl Catal B Environ.* v. 99, p. 1-9, 2010.
- Shukla, K. *et al.* **Carbon-supported Pt–Fe alloy as a methanol-resistant oxygen-reduction catalyst for direct methanol fuel cells.** *J. Electroanal. Chem.* v. 563, p. 181–190, 2004 .
- Silva, D. F. *et al.* **17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – BECIMat, Proceedings.** Foz do Iguaçu, Brasil, 2009.
- Slis, A.; *et al.* **Influence of Electrooxidation of Ni Wire Electrodes on the Kinetics of Oxygen Evolution Reaction Studied in 0.1 mol dm^{-3} NaOH .** *J. Braz. Chem. Soc.* V. 30 (2), p. 305-309, 2019.
- Soundararajan, D. *et al.* **Pt and Ni alloy nanoparticles supported on CNF as catalyst for direct ethanol fuel cells.** *Curr Appl Phys.* v. 12, p. 854 – 859, 2012.
- Sousa, L. M. S. D. S. **Potencial do ceará para obtenção de hidrogênio verde via eletrólise da água residual através da energia eólica.** Repositório de teses e dissertações – UFC, 2022.

STEELE, B. C. H.; *et al.* **Materials for fuel-cell.** *Nature.* v. 414 (15), p. 345-352, 2001.

Stefanova, V. *et al.* **Investigation of electrode reactions in hydrogen peroxide alkaline medium onto Pt and Au electrodes by cyclic voltammetry - Part I.** *Bulg. Chem. Commun.* v. 45, p. 144–150, 2013.

Sun, Y. *et al.* **Molybdenum doped Pr_{0.5}Ba_{0.5}MnO₃d (Mo-PBMO) double perovskite as a potential solid oxide fuel cell anode material.** *J. Power Sources.* v. 301, p. 237-241, 2016.

Sun, W.; *et al.* **Carbon-supported tetragonal MnOOH catalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media.** *J. Power Sources.* v. 196, p. 627–635, 2011.

Takeda, K.; *et al.* **Bioelectrocatalysis based on direct electron transfer of fungal pyrroloquinoline quinone-dependent dehydrogenase lacking the cytochrome domain.** *Electrochimica Acta.* V. 359, P. 136982, 2020.

Takehisa, F. *et al.* **Morphology control of Ni-YSZ cermet anode for lower temperature operation of SOFCs.** *Journal of Power Sources.* v. 125, p. 17, 2004.

Taskin, A.A. *et al.* **Achieving fast oxygen diffusion in perovskites by cation ordering.** *Appl. Phys. Lett.* v. 86, p. 91910, 2005.

Thénard L. J. ; *et al.* **Observations sur des nouvelles combinaisons entre l'oxigène et divers acides.** *Annales de chimie et de physique, 2nd series.* v. 8, p. 306–312, 1818.

Ticianelli, E. A.; *et al.* **Eletroquímica: Princípios e Aplicações, 2^a ed.,** Ed. USP: São Paulo, 2005.

Tismenko, Y. K. E.; *et al.* *Kristallografiya.* v. 12, p. 511-512, 1967.

Tosello, G. **Product / Process Fingerprint in Micro Manufacturing.** *Micromachines.* V. 10(5), p. 340, 2019.

Trasatti, S; *et al.* **Real surface area measurements in electrochemistry.** *Pure and Applied Chemistry.* v. 63(5), p. 711–734, 1991.

Tulloch, J.; *et al.* **Activity of perovskite La_{1-x}Sr_xMnO₃ catalysts towards oxygen reduction in alkaline electrolytes.** *J. Power Sources.* v. 188, p. 359–366, 2009.

Vasala, S.; *et al.* **Role of SrMoO₄ in Sr₂MgMoO₆ synthesis.** *Journal of Solid-State Chemistry.* v. 184, p. 1312-1317, 2011.

Vieira, M. E. M. *et al.* **Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV): fundamentos e aplicações em produtos lácteos.** *Research, Society and Development,* v. 10, n. 10, p. 18622 - 25, 2021.

WACHSMAN, E. D.; *et al.* **Lowering the temperature of solid oxide fuel cells.** *Science.* v. 334, p. 935-939, 2011.

- Wang, G. *et al.* **Electrocatalytic activity of perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ towards hydrogen peroxide reduction in alkaline medium.** *J. Power Sources.* v. 195, p. 6463–6467, 2010.
- Wang, N. *et al.* **Toward Synergy of Carbon and La_2O_3 in Their Hybrid as Efficient Catalyst for Oxygen Reduction Reaction.** *RSC Adv.* v. 6, p. 77786-77795, 2016.
- Wang, Y. *et al.* *Energy Mater.* v. 3, p. 713–717, 2013.
- Wei J.; *et al.* **Carbon-supported Au hollow nanospheres as anode catalysts for direct borohydride–hydrogen peroxide fuel cells.** *Energy Fuel.* v. 23, p. 4037–4041, 2009.
- Wenderich, k. *et al.* **Industrial feasibility of anodic hydrogen peroxide production through photoelectrochemical water splitting: a techno-economic analysis.** *Sustainable Energy Fuels,* v. 4, p. 3143-3156, 2020.
- Xing, L.; *et al.* **Pt modified TiO_2 nanotubes electrode: preparation and electrocatalytic application for methanol oxidation.** *Int J Hydrogen Energy.* v. 35, p. 12169 -12173, 2010.
- Yan, X. H. *et al.* **A direct methanolehydrogen peroxide fuel cell with a Prussian Blue cathode.** *Int. J. Hydrogen Energy.* v. 41, p. 5135–5140, 2016.
- Yang F.; *et al.* **Direct peroxide–peroxide fuel cell—Part 1: the anode and cathode catalyst of carbon fiber cloth supported dendritic Pd.** *J. Power Sources.* v. 217, p. 562–568, 2012.
- Yang, F.; *et al.* **Direct peroxide and peroxide fuel cell e Part 2: Effects of conditions on the performance.** *J. Power Sources.* v. 217, p. 569-573, 2012.
- Yang, Y. *et al.* **Carbon supported heterostructured PdAg nanoparticle: highly active electrocatalyst for ethylene glycol oxidation.** *Int J Hydrogen Energy.* v. 40, p. 2225-2230, 2015.
- Yunphuttha, C.; *et al.* **Characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ perovskite catalysts for hydrogen peroxide reduction** *Chem. Chem. Phys.* v. 18, p. 16786, 2016.
- Yunphutthaa, C. S. ; *et al.* **Improving the catalytic activity of lanthanum manganese oxide with strontium doping for hydrogen peroxide reduction reaction in micro direct alcohol-hydrogen peroxide fuel cell.** *J. Power Sources.* v. 392, p. 251–259, 2018.
- Zainoodin, A.; *et al.* **Investigation of MEA degradation in a passive direct methanol fuel cell under different modes of operation.** *Appl Energy.* v. 135, p. 364-372, 2014.
- Zanello, P.; *et al.* **Inorganic Electrochemistry: Theory, Practice and Application.** The Royal Society of Chemistry 2003. ISBN 0-85404-661-5

Zhang, C. ; *et al.* **LaMnO₃ perovskite oxides prepared by different methods for catalytic oxidation of toluene.** Appl. Catal., B. v. 148 / 149, p. 490–498, 2014.

Zhang, Z.; *et al.* **Supported Pt, Pd and Au nanoparticle anode catalysts for anion-exchange membrane fuel cells with glycerol and crude glycerol fuels.** Appl Catal B Environ. v. 136 (7), p. 29-39, 2013.

APÊNDICES

Durante o período do doutorado, outros materiais foram produzidos, entretanto, por limitações provocadas pela pandemia do Covid-19, não foi possível realizar as caracterizações e avaliações em todas as amostras, de forma que, a amostra LSMMO foi a mais promissora, por isso foi a mais investigada.

APÊNDICE I - Outros materiais produzidos

Nesse apêndice I, será apresentado os resultados obtidos para o eletrodo com 50% em mol de molibdênio, em relação ao manganês.

Outras proporções de molibdênio foram propostas, mas não foi possível avaliá-las e ficaram como propostas para trabalhos futuros.

1.1. Prepara do eletrocatalisador

A síntese dos pós cerâmicos de LSMMO 0.5 seguiu a rota Pechini, como o LSM e LSMMO, sendo este, a perovskita dopada com molibdênio, na proporção 50% em relação molar ao manganês.

O preparo da suspensão e a deposição desse eletrodo seguiu como os eletrodos LSM e LSMMO.

1.2. Difração de raio-X

Na figura A1 é possível observar a presença de fase amorfa nas três amostras e a presença dos óxidos La_2MoO_6 , SrMoO_4 e MoO_3 , no pó do LSMMO 0.5. Também é possível observar a presença de outras fases, que não puderam ainda ser identificadas até o momento. Na figura também é possível observar os difratogramas do LSM e LSMMO, para fins de comparação.

Devido a presença de muitas fases no pó da amostra LSMMO 0.5, ocorreram sobreposições de picos o que impossibilitaram a melhor avaliação de sua estrutura.

Uma maior concentração de molibdênio pode ter proporcionado não solubilização desde íon na rede, favorecendo a presença predominante de molibdênio secundários.

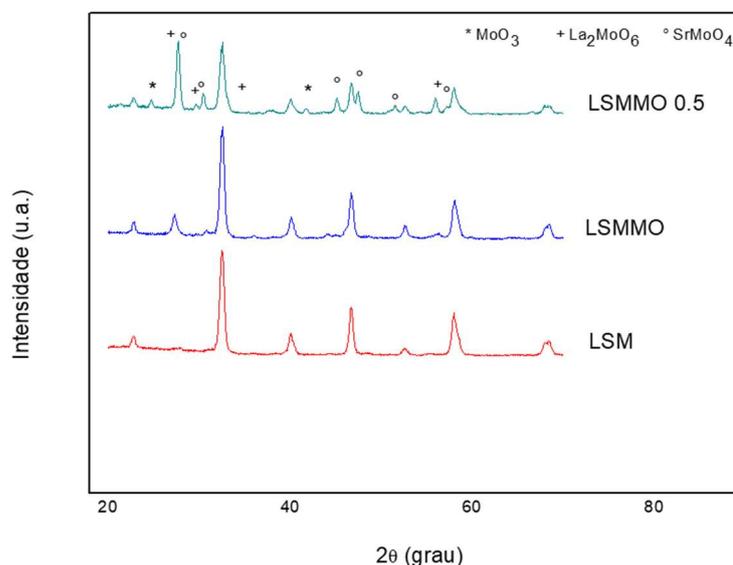


Figura A1: Padrões DRX de pós de eletrodos LSM, LSMMO e LSMMO0.5.

1.3. Avaliação morfológica

A microscopia eletrônica foi empregada para estudar os eletrodos antes e após a polarização em 0,4 M KOH e 0,1 M H_2O_2 . A figura A2, mostra as superfícies do eletrodo antes de cinquenta ciclos de voltametria (-0,00 V a -0,85 V), figura A2(a-b), e após, figura A2(c). Nas figuras A2(a-b), é possível observar a morfologia do eletrodo suporte recoberto pelo material LSMMO0.5 de forma eficiente. Já na figura A2(c), é notado que o recobrimento em LSMMO0.5 suportou o desgaste.

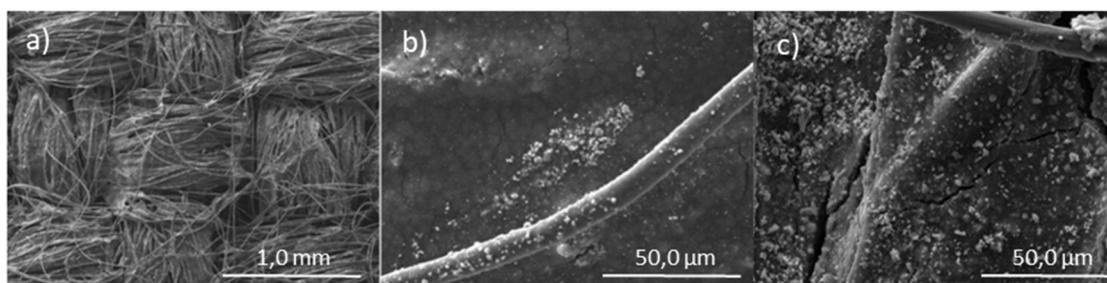


Figura A2: Imagens MEV do (a-b)) LSMMO0.5 antes e (c) após a aplicação de 50 ciclos.

A amostra também foi submetida a análise de espectroscopia de dispersiva de raio x (EDS), figura A3. Mesmo após os ciclos, todos os elementos químicos estão presentes. Também foi observado a presença do potássio no eletrodo, como resíduo do processo.

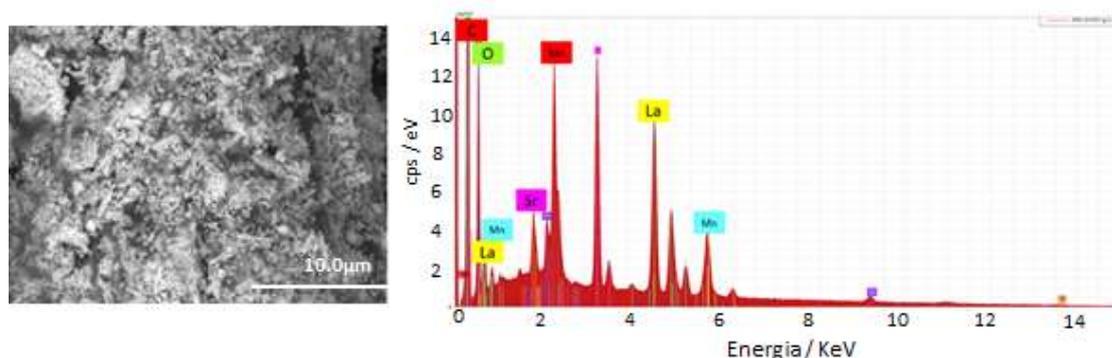


Figura A3: Análise de microscopia eletrônica de varredura associada a espectroscopia dispersiva em energia do eletrodo LSMMO0.5 após a aplicação de 50 ciclos.

1.4. Desempenho eletroquímico

A mudança na superfície dos eletrodos foi investigada através da variação do valor do potencial de circuito aberto em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (SHE), em função do tempo. O eletrodo preparado foi mergulhado em eletrólito de 0.4 M KOH e 0,1 M H₂O₂, e o potencial foi monitorado em função do tempo por 10 minutos e está mostrado na figura A4. Para cada eletrodo, foi medido o potencial antes e depois da polarização (Pol.). É possível observar que o eletrodo LSMMO0.5 apresenta, mesmo após a polarização, um potencial de redução muito baixo, o que sugere não ser um bom catalisador catódico.

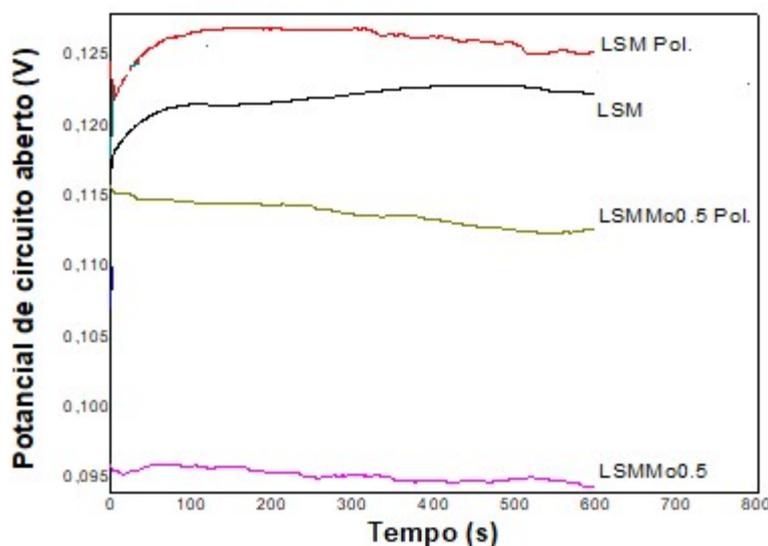


Figura A4: Variação do OCP em função do tempo de imersão dos eletrodos em 0,4 M KOH e 0,1 M H₂O₂ (x SHE)

Os eletrodos foram imersos em KOH 0,40 mol.L⁻¹, com e sem H₂O₂ 0,10 mol.L⁻¹. Voltamogramas registrados a uma taxa de varredura de 20 mV.s⁻¹, figura A5.

Assim como para os eletrodos LSM e LSMMO, as medições com H₂O₂ mostram a reação de redução do peróxido de hidrogênio na faixa de potencial de 0,00 V a -1,00 V. Um pico catódico próximo a -0,6 V (vs. Ag / AgCl) é observado. É provável que, para o LSMMO0.5, também ocorram as reações RRPH e RRO, simultaneamente, tendo as espécies HO₂⁻ e O₂, adsorvidas na superfície dos eletrodos e reduzidas pelos processos RRPH e RRO (WANG, 2013; KINDERMANN, 1996; SUN, 2011). É possível observar que eletrodo LSMMO0.5 apresenta uma densidade de corrente elevada.

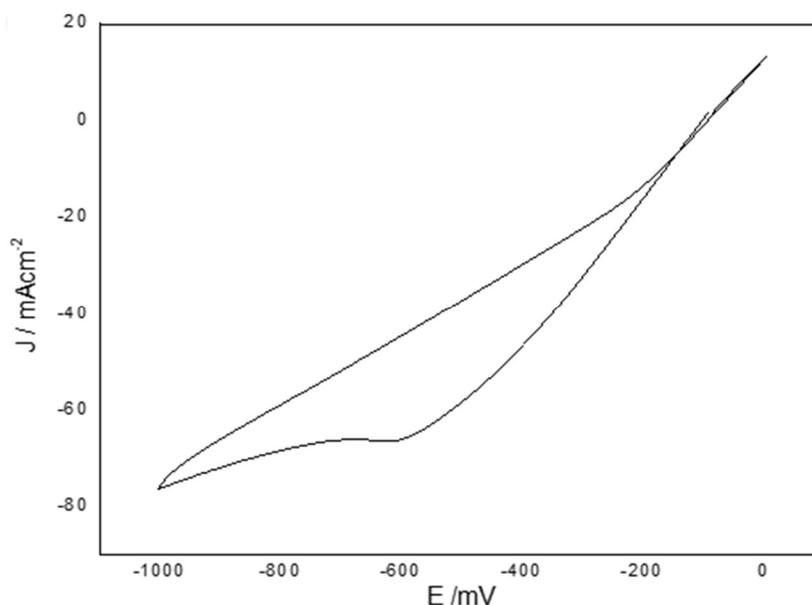


Figura A5: Voltamograma cíclico do LSMMO0.5. A 0,40 mol.L⁻¹ de KOH e 0,10 mol.L⁻¹ de H₂O₂, e 20 mV.s⁻¹. Potencial / V vs. 0,1 mol.L⁻¹ KCl

A potência das pilhas foi quantificada através de medidas de voltametria linear. Os valores de corrente foram divididos pela área geométrica dos eletrodos a fim de se obter a densidade de corrente. O produto entre o potencial e a densidade de corrente fornece a densidade de potência. Nesta medida, foi utilizado uma placa de níquel de 1,0 cm² como catalisador anódico e uma solução de 0,1 M de H₂O₂ e 0,4M de KOH como eletrólito.

A performance das pilhas está apresentada na figura A6, nessa conformação, a célula com o LSMMO0.5, como material catalítico catódico, apresentou um baixo desempenho, 0,19 μWcm⁻², isso pode ter ocorrido devido à baixa diferença de potencial nessa configuração, provavelmente causado pela maior concentração de óxidos mistos de molibdênio, estrôncio e lantânio.

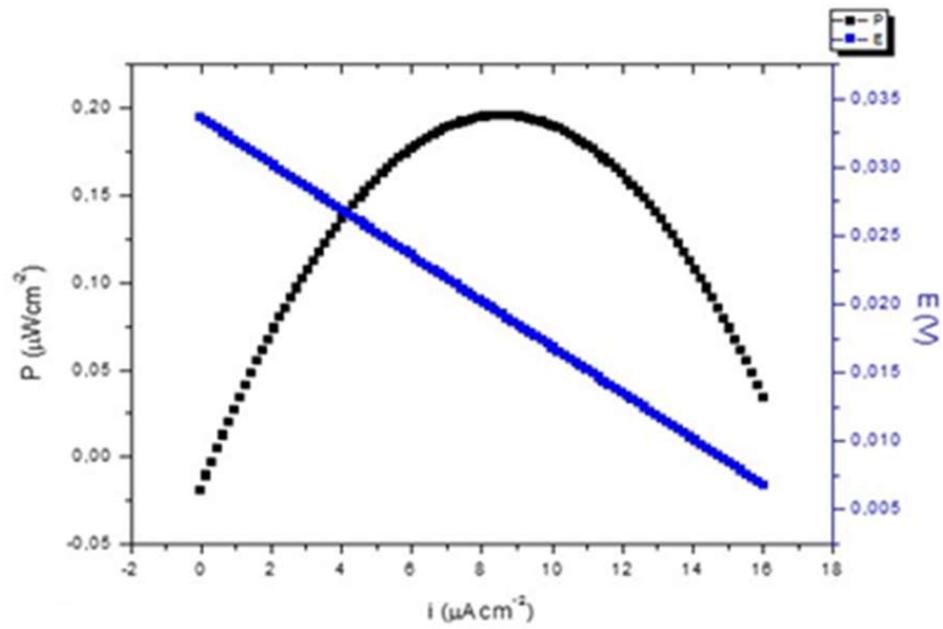


Figura 6: Densidade de potencial e potência da célula de combustível após polarização.

APÊNDICE II – Artigo publicado relacionado a essa tese

XAVIER, L. G. O.; EBAMBI, T. C.; DINIZ, R.; LINS, V. F. C.; MONTORO, L. A.; MATENCIO, T.. Enhanced Catalytic Performance of Strontium-Doped Lanthanum Manganites by the Presence of Molybdenum Oxides for Electro-Reduction of Hydrogen Peroxide. JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY **JCR**, v. 33, p. 589-599, 2022 doi: <https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.2022001>

APÊNDICE III- Notificação de parecer para participação no evento HYPOTHESIS XIV

HYPOTHESIS XIV
Hydrogen Power Theoretical and Engineering Solutions
International Symposium
April 23-26, 2019 – Foz do Iguaçu (Brazil)



Cassino, January 25th, 2019

Dear Dr. Matencio,

the Scientific Committee is pleased to communicate that your abstract:

#229 L. Oliveira and T. Matencio "La_x-1.5rxMnO₃ and mixed oxides of Mo applied in HPRR
in alkaline medium"

has been accepted for Poster presentation.

On behalf of the Organising Committee, I extend to your co-authors, if any, a cordial invitation to participate in HYPOTHESIS XIV.

I am sure that your contribute to this Conference will be of benefit both for the advancement in the field of hydrogen technologies and for all participants; therefore there will be the condition for the creation of a large community around hydrogen and related technologies.

I remind you that the deadline for Early Bird Registration is February 15th. Early registration is not only an advantage for you, but also a great help for the Organising Committee to complete the Scientific Program in the best possible way, as well as to properly size the social events.

The optimal size for Posters is 80 x 100 (base x height), however they must not exceed the size A0 (vertical). All posters must be displayed for all the time of the Poster session and the authors must stand in front of their posters during most of the time of the Poster Session.

If an entry visa is required, please allow sufficient time for this procedure.

If you need any additional documentation for your organisation, please do not hesitate to contact the Organising Committee.

I look forward to meet you in Foz do Iguaçu.

Sincerely yours,

Prof. Giuseppe Spazzafumo
Chairman of the Scientific Committee

APÊNDICE IV: Resumo enviado para evento XXII SIBEE (01 – 05 de setembro de 2019)



XXII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica

La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ and mixed oxides of molybdenum applied in hydrogen peroxide reduction reaction in alkaline medium

A L. Oliveira¹, R. Garcia², T. O. V. Ferreira³ and T. Matencio¹

¹ Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil

tmatencio@ufmg.br

Abstract

There is much interest in direct hydrogen peroxide fuel cells, which increases the demand for materials to perform HPRR [1]. In alkaline media the kinetics of HPRR is high, and the use of perovskites for its catalysis proves to be promising [2] and the mixed oxides of Mo show significant catalytic processes in fuel cells [3]. In this work, materials were synthesized via citrate, producing LSM, LSMMo0.2 and LSMMo0.5, in which the molar ratio of manganese was decreased proportionally to the introduction of 20% and 50% Mo, respectively.

The electrodes was prepared by dip coating using carbon tissue in a suspension with carbon black (20%mm) and PVDF (10%mm) in methylpyrrolidone and acetone. The materials were characterized by XRD, EDS and SEM micrographs and catalytic activity was investigated by cyclic voltammetry (CV) in 0.5M KOH and 0.1M H₂O₂. The carbon tissue was covered in all materials, the best coated with LSM-Mo0.5, forming a film on the fiber of the fabric. The ESD confirmed the presence of the proposed elements for each material.

The collected patterns obtained in the XRD correspond to La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃. The presence of multiple oxides is identified with the introduction of Mo, in addition to perovskite, SrMoO₄, La₂MoO₆ and MoO₃ were formed. In CV, the materials containing Mo present higher reduction currents than the pure LSM electrode, reaching 65% higher in the presence of Mo, in relation to the LSM, for the potential of -0.6V.

The results show that the introduction of Mo considerably increases the electrocatalysis of the electrodes in the HPRR and improves the coating of the carbon support, showing that the use of molybdenum is promising for HPRR.

Acknowledgements

The authors thank the LAMPAC team and the Chemistry Department of UFMG. This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001, CNPQ and FAPEMIG.

References

[1] Aghabarari, B.; et al.; "Effect of molybdophosphoric acid in iron and cobalt graphene / chitosan composites for oxygen reduction reaction". International Journal of Hydrogen Energy, 2017, Vol.42(46), p.28093.

[2] C. Yunphuttha,. Et al.; "Characterization of La_{1-x}Sr_xMnO₃ perovskite catalysts for hydrogen peroxide reduction". Phys. Chem. Phus., 2016. Vol 18. p.16786.

[3] B. Kwon.; "Molybdenum dioxide-based anode for solid oxide fuel cell applications". Journal of Power Sources. 2013. Vol. 243. p. 203-210.

* ludmilaqui@gmail.com

**APÊNDICE V: Notificação de parecer para participação no evento XXII SIBEE
(01 – 05 de setembro de 2019)**

XXII SIBEE - Notificação de parecer

Prezado(a) Ludmila Oliveira Xavier,

Nós estamos satisfeitos em lhe informar que seu trabalho **La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ and mixed oxides of molybdenum applied in hydrogen peroxide reduction reaction in alkaline medium**

foi aceito no evento **XXII SIBEE** como **Oral** na área **Energia, Baterias Supercapacitores e Células a Combustível (EBSCC)**, que será realizado na cidade de Ribeirão Preto-SP de 01/09/2019 à 05/09/2019.

A programação dos trabalhos será disponibilizada em nosso web site <http://www.xxiisibee.com.br/> em breve.

Se tiver alguma dúvida, não hesite, entre em contato conosco.

Aguardamos você no evento **XXII SIBEE**.

Atenciosamente,
Secretaria - **XXII SIBEE**.