

ABSTRACT

Manganese oxides (MnO_x) present interesting properties for catalysis, particularly the facility for changing the oxidation state of Mn for redox reactions and the high mobility of O ions in the crystal structure of MnO_x . In addition, MnO_x are cheap and environmentally friendly materials, which makes them highly promising for catalytic applications like Oxygen Reduction Reaction (ORR), that is used for electrochemical energy conversion in fuel cells. However, the influence of Mn oxidation state and porous ordering of MnO_x nanostructures on the ORR activity is still unexplored in the literature. The main goal of this project is to address these questions and to find the best routes for achieving the desired Mn oxidation state. In this work, ordered and non-ordered porous MnO_x nanostructures were synthesized using the two-solvent synthesis method and SBA-15 as a template. X-ray diffraction (XRD) measurements were used to determine the crystal structure of each sample. The ordered porous sample (O- MnO_x) exhibited three distinct crystal structures, namely β - MnO_2 (81,9%), γ - MnO_2 (13,6%), and ε - MnO_2 (4,5%), with an average crystal size ranging from 16 to 29 nm. The disordered porous sample (D- MnO_x) presented wide Bragg reflections corresponding to the crystal structure of β - MnO_2 . Transmission electron microscopy (TEM) measurements determined the mean nanoparticle size of the ordered sample as 13 nm. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements showed that the samples present different surface compositions in terms of the Mn(III) fraction, with the D- MnO_x sample showing a lower value (24%) compared to the ordered sample (48%). Kinetic Monte Carlo simulations elucidated the ORR kinetics for the β - MnO_2 (110) and Mn_3O_4 (110) surfaces. The β - MnO_2 (110) surface exhibited high catalytic activity for low O_2/H_2 ratios, and it presented an exponential dependence with the temperature. On the other hand, the Mn_3O_4 (110) surface showed high catalytic activity for big O_2/H_2 ratios and an optimal value for an intermediate temperature. The Mn_3O_4 (110) surface is much more active than β - MnO_2 (110) one, then helping on the search for the final goal regarding the Mn oxidation state for ORR reaction.

Key words: MnO_x , nanoparticles, pore ordering, kinetics of Monte Carlo, ORR, catalysis.

Resumo

Os óxidos de manganês (MnO_x) apresentam diversas propriedades interessantes para catálise, principalmente a facilidade na troca do estado de oxidação do Mn para reações redox e a alta mobilidade de íons de O nas estruturas cristalina dos MnO_x . Além disso, os MnO_x são materiais de baixo custo e baixos impactos ambientais, o que os torna altamente promissores para aplicações catalíticas como a reação de redução de oxigênio (ORR), que é usada para a conversão de energia eletroquímica em células combustíveis. No entanto, a influência do estado de oxidação do Mn e do ordenamento de poro das nanoestruturas de MnO_x na atividade da reação ORR ainda é inexplorada na literatura. O principal objetivo deste projeto é responder a estas questões e encontrar as melhores rotas para atingir o estado de oxidação do Mn desejado. Nesse trabalho, nanoestruturas porosas de MnO_x ordenadas e desordenadas foram sintetizadas usando o método de síntese de dois solventes e o SBA-15 como molde. Medidas de Difração de Raios-X (XRD) foram usadas para determinar a estrutura cristalina das amostras. A amostra com poros ordenados (O- MnO_x) exibiu as estruturas cristalinas β - MnO_2 (81,9%), ϵ - MnO_2 (13,6%), e γ - MnO_2 (4,5%), com uma média de tamanho de cristalito variando de 16 a 29 nm. A amostra com poros desordenados (D- MnO_x) apresentou largas reflexões Bragg correspondentes à estrutura cristalina β - MnO_2 . Medidas de microscopia eletrônica de transmissão determinaram o tamanho médio das nanopartículas da amostra ordenada como 13 nm. Medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) mostraram que as amostras apresentam diferentes composições de superfície em termos de fração de Mn(III), sendo que a amostra D- MnO_x apresentou valor inferior (24%) em relação à amostra ordenada (48%). Foram realizadas simulações de cinética de Monte Carlo que elucidaram a cinética de ORR nas superfícies de β - MnO_2 (110) e Mn_3O_4 (110). A superfície β - MnO_2 (110) exibiu alta atividade catalítica para baixas razões de O_2/H_2 e apresentou uma dependência exponencial com a temperatura. Por outro lado, a superfície do Mn_3O_4 (110) apresentou alta atividade catalítica para altas razões de O_2/H_2 e um valor ótimo para uma temperatura intermediária. A superfície do Mn_3O_4 (110) é muito mais ativa que a superfície de β - MnO_2 (110), ajudando assim na busca do objetivo final quanto à procura do estado de oxidação ideal do Mn para a reação de ORR.

Palavras-Chaves: MnO_x , nanopartículas, ordenamento de poro, cinética de Monte Carlo, ORR, catálise.