

USO DE CATALISADORES LANTANÍDICOS EM ELETRODOS DE AR

LETICIA TARQUINIO DE SOUZA PARENTE

U.F.C - PUC - RJ

Na década de 1960 já estavam colocados os pré-requisitos básicos para o bom funcionamento dos catalisadores de redução do oxigênio em eletrodos de ar, necessários aos óxidos monometálicos ou oriundos de misturas de óxidos formados por metais com valências diferentes.

Eram eles:

a) fatores elétricos: condutibilidade e tipo de condutibilidade (n ou p).

Estes fatores foram atendidos pelos materiais semicondutores sobretudo do tipo de estruturas complexas como a dos espinélios.

b) estabilidade termodinâmica nas condições de uso (atmosfera e temperatura) e resistividade química ao contacto dos demais componentes do sistema (v.g. eletrólitos).

c) fatores eletroquímicos: resistência à corrosão e atividade eletroquímica

adequada.

Os métodos, pelo menos alguns, de preparação do material, já eram conhecidos na quele tempo e alguns foram aperfeiçoados, posteriormente, para a composição de óxidos mistos de lantanídeos. Além do mais, outros novos surgiram na literatura, como se verá adiante.

No caso dos catalisadores que ora se estuda o método mais eficaz e mais utilizado é a sincristalização de sais oxigenados seguidos pela decomposição térmica; vindo em seguida o que consiste numa decomposição térmica, ou reação sólido-sólido entre 2 óxidos ou carbonatos, a temperaturas acima de 1000°C, sendo finalmente dopados por elementos convenientes, sob atmosfera controlada.

No Quadro I a seguir, são apresentados alguns métodos, produtos de partida, condições de trabalho e propriedades de alguns catalisadores.

Contudo foi somente a partir de 1969, segundo revisão aqui apresentada, que surgiram no panorama científico os compostos de lantânio e lantanídeos capazes de catalisar com eficiência a redução de oxigênio em eletrodos de ar e servirem portanto de substituintes de baixo custo, dos catalisadores à base de metais nobres como Pt, Pd e Ag.

O mecanismo de redução do oxigênio ainda não está esclarecido suficientemente. Contudo dois esquemas de sequências ou etapas, embora diferentes, já podem oferecer alternativas de interpretação. Estão eles aqui representados pelas figs.(1) e(2). Seus autores WROBLOWA do primeiro e APPLEBY e SAVY do segundo, apesar de pontos de partida diferentes, oferecerem uma etapa comum de explicação para a função catalítica. Em ambas as propostas o catalisador contribue para a passagem da espécie O_2H^- (ou H_2O_2 para O_2 (ou $1/2 O_2 + OH^-$), representada a referida passagem pela constante k_4 .

Após um levantamento cuidadoso na literatura, foram encontradas citadas as espécies lantanídicas indicadas como catalisadores de redução de oxigênio (sobretudo para eletrodos de ar em sistemas eletroquímicos: fontes de energia) que se acham alistadas na Tabela I.

Para a eficiência destes catalisadores alguns autores apontam como sendo da mais alta importância e influência, os fatores:

a) difusibilidade do oxigênio através do material que constitui o catalisador (dependendo da temperatura, porosidade, composição química, adsorbtibilidade, etc.)

b) tipo de ligação entre o metal de transição e o oxigênio do próprio óxido catalisador.

A respeito deste último fator, torna-se necessário uma explicação mais detalhada do modelo até então vigente.

A Tabela II e a Fig. 3 tentam ilustrar os dados dos comentários que se seguem.

A atividade eletrocatalítica de um óxido segundo GOODENOUGH (1967), depende da possibilidade de se formar uma banda σ^* num óxido que é dependente por sua vez da integral de interpenetração (ou superposição) entre o orbital e_g do íon metálico M e um orbital sp_σ de um oxigênio do óxido. Esta conclusão sugere que não somente as orbitais de M sejam deslocalizadas, mas que formem uma banda de natureza tal, que confira qualidades catalíticas ao óxido. De acordo com o autor supracitado há três tipos de bandas dos óxidos de metais de transição:

Bandas π^* = interação entre orbitais t_{2g} em M-M.

Bandas π^* = interação de um orbital t_{2g} do M com outro p_π do O em M-O-M.

Bandas σ^* = interação de um orbital e_g do M com sp_σ do O em M-O-M.

Considerando-se a idéia de que a molécula do oxigênio a ser reduzido é adsor

vida pela parte terminal, na primeira etapa da redução ela deve interagir com o íon metálico na superfície do óxido. Pensando-se então no arranjo geométrico, a adsorção se dará melhor nas orbitais d e daí se conclui que os óxidos com banda σ^* possuam maior poder redutor. Pela Tabela II, vê-se confirmada a suposição de que os óxidos com banda de condução σ^* tem atividade catalítica mais alta.

Ainda segundo a revisão, verificou-se que a eficiência do catalisador é avaliada por vários métodos e a medida de vários parâmetros:

a) curvas de tensão x corrente em meias células (catodo e eletrolito).

b) estudos de condutibilidade do material.

c) determinação do coeficiente de difusão do oxigênio.

d) determinação da superfície de contacto do catalisador.

e) tamanho, forma e distribuição das partículas do catalisador.

Estão presentes portanto métodos eletrofísicos, espectrométricos e cinéticos.

Conclue-se que embora bem iniciado, o campo de pesquisa ainda está restrito

a alguns centros de investigação (vide bibliografia) é a compostos predominantemente do tipo estrutural da perovskita. Acredita-se que há muita margem de expansão não só quanto a compostos inorgânicos novos com estruturas diferentes, ou talvez partindo também de compostos bioinorgânicos. Sem falar também no desenvolvimento de novos modelos e métodos de trabalho.

Cumprê lembrar que o problema crucial para construção de células eletroquímicas tipo células a combustível e metal-ar é sem dúvida a preparação do catodo redutor de oxigênio do ar.

BIBLIOGRAFIA

- BOGDANOV, G.A. et.al. 1973 - Catalytic decomposition of hydrogen peroxide in the presence of Lanthanide hydroxides. Publ. 1973, VINITL 5797-73 Avail BLLD.
- GOODENOUGH, J.B. 1967 - Narrow band electrons in transition metal oxides. Czech. J. Phys. 17(4)304-36.
- KOBUSSEN, A.G.C. VAN BUREN F,R.and BROERS G, H.J. 1978 - The influence of the particle size distribution on the

measurements of oxygen ion diffusion coefficients in $\text{La}_{0,5} \text{Sr}_{0,5} \text{CoCO}_{3-y}$
 J. Electroanal. Chem 91, 211-217.

- KUDO, T; OBAYASHI; H and GESO, T. 1975 -
 Crystallographic electric and thermo chemical properties of the perovskite type lanthanum M nickelate ($\text{La}_{1-x} \text{M}_x \text{NiO}_3$) (M = Ca, Sr, Ba).
 Gejo, T. J. Electrochem. Soc. 122 159, 1975.
 (Hitachi Cen. Res. Japan).
- KUDO, T; OBAYASHI, H; and YOSHIDA, M - 1977
 Rare Earth Cobaltites as oxygen Electrode Materials for alkaline solution J. Electrochem. Soc. 124(3) 321-325.
- LUBENOK-BURMAKINA 1974 - Mechanism of Hydrogen peroxide decomposition by lanthanide compounds Zh.Fiz.Khim 48(12) 3013-16 1974.
- MATSUMOTO, Y et.al., 1975 - New Catalyst for cathodic reduction of oxygen, Lanthanum nickel oxide. Chem.Lett. (7) 661-2, 1975. (Fac. Eng. Osaka Univ. Suita Japan)
- MATSUMOTO, H; Yoneyama, H and TAMURA, H - 1977 - Influence of the nature of the

conduction band of transition metal oxides on catalytic activity for oxygen reduction. J. Electroanal Chem. 83(2) 237-45.

MATSUMOTO, Y; YONEYAMA, H and TAMURA, H. 1977- Dependency of the exchange current density of oxygen reduction on the resistivities of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ and $\text{LaNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ electrodes J. Electroanal. Chem. 83(2) 245-50.

MATSUMOTO, Y; YONEYAMA, H and TAMURA, 1978 The mechanism of oxygen reduction at a Lanthanum nickelate(III) Electrode. Bull. Chem. Soc. Jpn. 51(7) 1927-30 1978.

MATSUMOTO, Y; YONEYAMA, H and TAMURA, H. 1977-Op.Cit. - J. Electroanal. Chem. 79, 319.

MATSUMOTO, Y; YONEYAMA, H and TAMURA, H. 1975-Op.Cit. - Chem. Letter 661

FOEX, M; MANCHERON, A. and LINE, M. - 1960 Op. cited - Compt. Rend. 250. 3027.

Obs.: As três últimas referências foram retiradas de artigos alistados nesta bibliografia.

- MC CORMICK, J.C.; 1971: Hydrogen peroxide decomposition catalyst coated with Samaruim Oxide - Patente, U.S. 3, 560, 407 fev.2.
- MEADOWCROFT, D.B., 1970: Low cost oxygen eletrode material. Nature (London) 226, (5248) 847-8. (Central Elec.Res.Lab.Engl.)
- MEADOWCROFT, D.B. and ROSCOE, C., 1975 - Oxygen eletrodes. Patent Brit. 1,379,383, jan.1975- (Central Eletric. Eng. Board).
- MORIARTY, J.L. Jr., 1970 - Effect of catalytic or promoter oxides on the brin Process. Proc. Iowa Acad. Sci. 77, 360-78, 1970.
- NAG, K.; ROY, A., 1976- Rare earth trioxalato-cobaltates (III)- A precursor for Rare-Earth Cobaltites (III). Thermochem. Acta 17(2), 247-51, (Inorg.Chem.Indian Assoc.India)
- OBAYASHI, H., KUDOT, and GENDOT, 1972 - Crystallographic eletric and thermochemical properties of the perovskite-type lanthanoid element SrCo oxide ($\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$). Jap. J. Appl. Phys. 13, 1.

- OKAMOTO, Y et al. 1975 - X-Ray photoelectron spectroscopic studies of catalysts supported Cobalt catalysts
Okamoto, Y et al.. Bull. Chim. Soc. Jpn. 48(4) 1163-8, 1975.
(Fac. Eng. Sci. Osaka Univ. Japan)
- SOKOL'SKII, D.V. et al. 1972 - Potentials and catalytic activity of metal oxides and oxide catalyst in the gas phase. Sokol'Skii, D.V. et al. Elektrokhim. Acta USSR Dokl. Akad. Nauk SSSR 203(2) 398-401-1972.
- TOPCHIEVA K, V. et al. 1975 - Reactions of some simple molecules with the surface of rare earth oxides and the formation of their catalytic activity in redox reactions. Sovrem Probl. Fiz. Khim. 1975, 8, 268-308.
- TRUNOV, A.M. et al. 1976 - Study of semi conduction catalyst of oxygen electroreduction IV. Electrophysical and catalytic properties of a system of Lanthanum and Nickel oxides. IZV Issh. Uchebn. Zaved, Khim. Tekhnol. 19(3) 498.
- TSEUNG, A.C.C. and BEVAN, H.L. , 1970 - Pre

paration of high surface area
semiconducting oxides. *J. Mater.
Sci.* 5, 600.

TSEUNG, A.C.C., 1971 - Catalytically active
substances having a perovskite
structure. *Ger. Offen.* 2,119,702,
nov.1971.

TSEUNG, A.C.C. and BEVAN, H.L. 1973 - Rever-
sible oxygen electrode. *J. Electro-
anal. Chem.* 45, 429.

TSEUNG, A.C.C., 1978 - The reduction of oxy-
gen on teflon bonded perovskite
oxide electrodes - Tseung A.C.C.
J. Electrochem. Soc. 125(6) 878-82,
1978. Dep. Chem. City Univ. Lon-
don Engl.

TSEUNG, A.C.C., 1978 - Semiconducting oxide
oxygen electrodes. Tseung, A.C.C.
J. Electrochem. Soc. 125(10)1660
-4.

VAN BUREN, F.R., 1977 - Properties of Lanthanum
strontium cobalt oxide ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$) compounds as electro-
de materials. *Ext. Abstract Meet.
Int. Soc. Electrochem.* 28th. 2, 214
-17, 1977. Dep. Inorg. Chem. State
Univ. Utrecht Neth.)

VAN BUREN, F.R., BROERS, G.H.J., BOESVELD, C
and BOUMAN, A.J. - 1978 - An elec-

- trochemical method for the determination of oxygen ion diffusion coefficients in lanthanum strontium cobaltate ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$) compounds. Theoretical aspects. J. Electroanal. Chem. 87,381.
- BUREN, F.R., BROERS, G.H.J., BOESVELD, C.-
1978 - Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_{3-y}$ (B=Co or Fe) compounds as oxygen electrodes in alkaline solutions. J. Electroanal. Chem. 87,389.
- BUREN, F.R., BROERS, G.H.J., BOUMAN, A.J. and BOESVELD - 1978 - The Electrochemical determination of oxygen ion diffusion coefficients in $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoCO}_{3-y}$ Experimental results and related properties. J. Electroanal. Chem. 88(3) 353-62.
- YONEYAMA, H. and TAMURA, H. 1972 - Electrochemical behavior of the lithiated nickel oxide crystal. Bull. Chem Soc. Jap. 45,3048.

TABELA 1

Catalisadores lantanídicos citados na Literatura (1969 - 1981).

Óxidos	x	Referência
LaNiO_3	-	
$\text{LaNi}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$	0,1 - 0,3	Matsumoto et al.(1977)
$\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$	0,1 - 0,3	Matsumoto et al.(1977)
$\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	0,1 - 0,3	Matsumoto et al.(1977)
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	0,1 - 0,3	Matsumoto et al.(1977)
$\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$	0,2	Kudo, Obayashi, Yoshida (1977)
(Ln = La, Nd, Pr, Sm)		
$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{y-1}\text{Ni}_y\text{O}_3$	0,2 (y = 0,1)	Kudo, Obayashi, Yoshida (1977)
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$	0,01 - 0,60	Meadcroft (1975)
$\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{CoO}_4$	y = 0,01 - 1,0	
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$	x = 0,5 ou x = 0,75	Van Buren (1977)

TABELA II

Óxido	Configuração elétron d	Condutividade ^a	Atividade
LaTiO ₃	$f^{*1} \sigma^{*0}$ (M-o-M)	metálica	desprezível
LaCrO ₃	$t^* \sigma^{*0}$	semi-metálica	baixa
La _{1-x} Sr _x CoO ₃	$t^{*6} \sigma^{*6}$ ou $t^{*4} \sigma^{*2}$ (x = 0) $f^{*n} \sigma^{*n}$ (x > 0) ^b	semi-metálica	alta
La _{1-x} Sr _x MnO ₃	$t^{*3} eg^{*1}$ (x = 0) $t^{*3} \sigma^{*1-x}$ (x > 0) (σ^{*})	semi-metálica	baixa (x = 0) alta (x > 0)
LaNi _{1-x} Mn _x O ₃	$t^{*6} \sigma^{*1}$ (x = 0) $t^{*6} eg^{*n}$ (x > 0)	semi-metálica metálica	alta (x = 0) baixa (x > 0)

M = (Fe, Co)

a) semi e metálica denotam os tipos de condutividade, b) interpenetração da banda f^{*} com a banda σ^{*} .

Quadro 1 - Materiais produzidos por diferentes métodos e condições.

Método	Reagentes Inic.	Condições		Produto	Resistividade Ωcm	Área de Superf. m^2/g
		tempo(dias)	$t^\circ\text{C}$			
Fluxo	La_2O_3 NiO	0,2		$\text{NiO}, \text{La}_2\text{O}_3$ LaNiO_3	750	0,5 - 0,7
		1		LaNiO_3	1,2	
	2-3		850		0,8	
	7				0,5	
	(Na_2CO_3)	1	950	NiLa_2O_4	9,5	
				LaNiO_3		
	La_2O_3 NiO	1	850	NiOLa_2O_3	78,0	
				LaNiO_3		
		(K_2CO_3)		950	LaNiO_3	3,1
			1050		1,1	1,0
Decomposição de nitratos	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2	600	NiOLa_2O_3	628	11,1
			850	LaNiO_3	1,8	4,7
	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1			0,9	2,8
		2			0,6	2,5
	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Ni carbonato	2	950	LaNiO_3	0,9	1,8
Decomposição de oxalatos	$\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2	950	NiOLa_2O_3 LaNiO_3	196	2,9

Fonte Matsumoto (1977)

Contin. Quadro 1 - Materiais produzidos por diferentes métodos e condições.

Composição	Produtos	Área de Superf. m^2/g	Resistividade $\Omega \text{ cm}$
LaNiO_3	Perovskita	0,56	0,8
$\text{La}_{0,9} \text{Nd}_{0,1}$			
NiO_3	Perovskita	0,68	1,3
$\text{La}_{0,8} \text{Nd}_{0,2}$			
NiO_3	Perovskita Óxido de Ni e Nd	0,76	2,8
$\text{La}_{0,7} \text{Nd}_{0,3}$			
NiO_3	Perovskita Óxido de Ni e Nd	0,65	3,3
$\text{La}_{0,9} \text{Sm}_{0,1}$			
NiO_3	Perovskita Óxido de Ni e Sm	0,92	0,6
$\text{La}_{0,8} \text{Sm}_{0,2}$			
NiO_3	Perovskita Óxido de Ni e Sm	0,79	1,6
$\text{La}_{0,7} \text{Sm}_{0,3}$			
NiO_3	Perovskita Óxido de Ni e Sm	1,67	2,8

Fonte Matsumoto (1977)

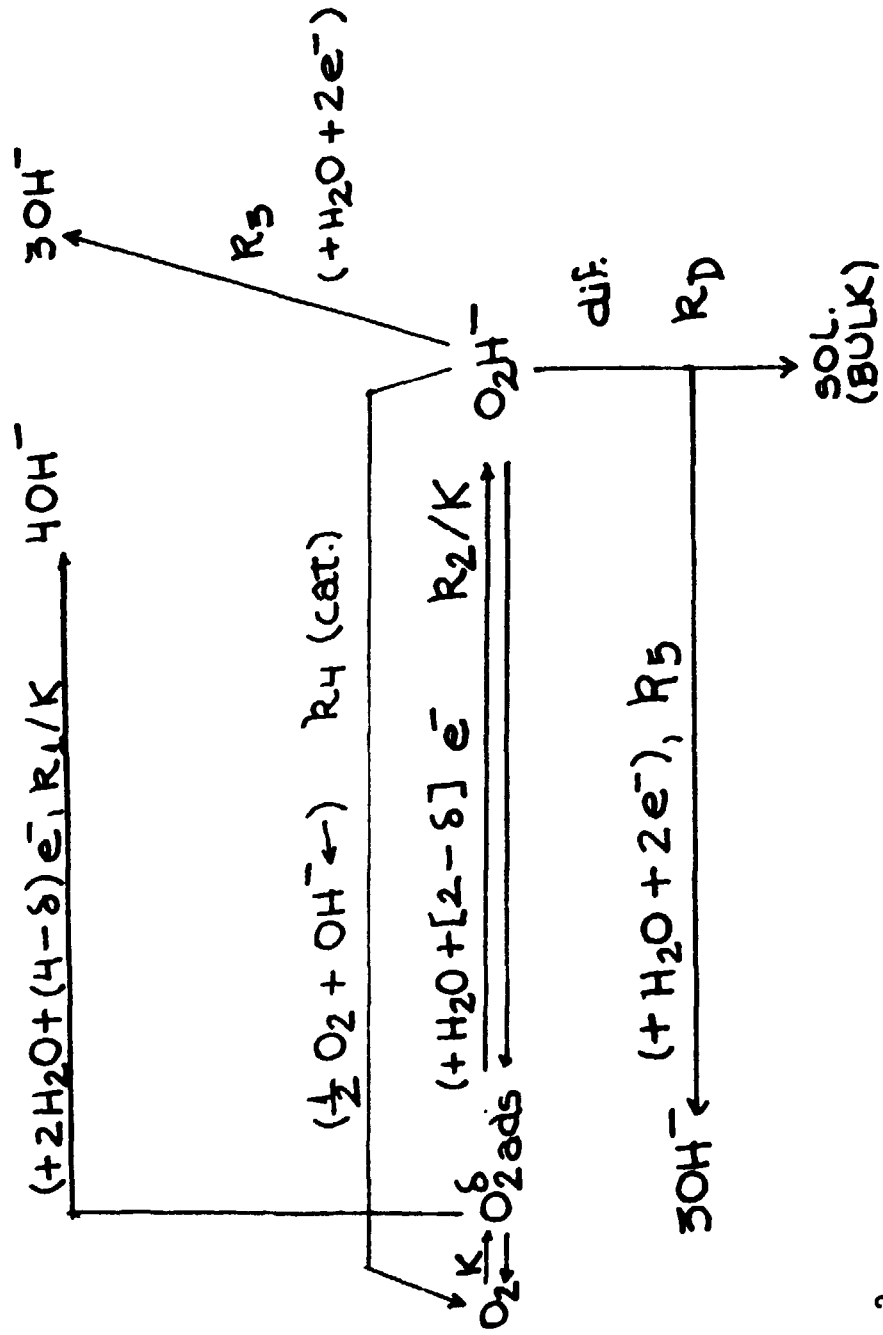


Figure 2

MOO. APPELBY E SAYY

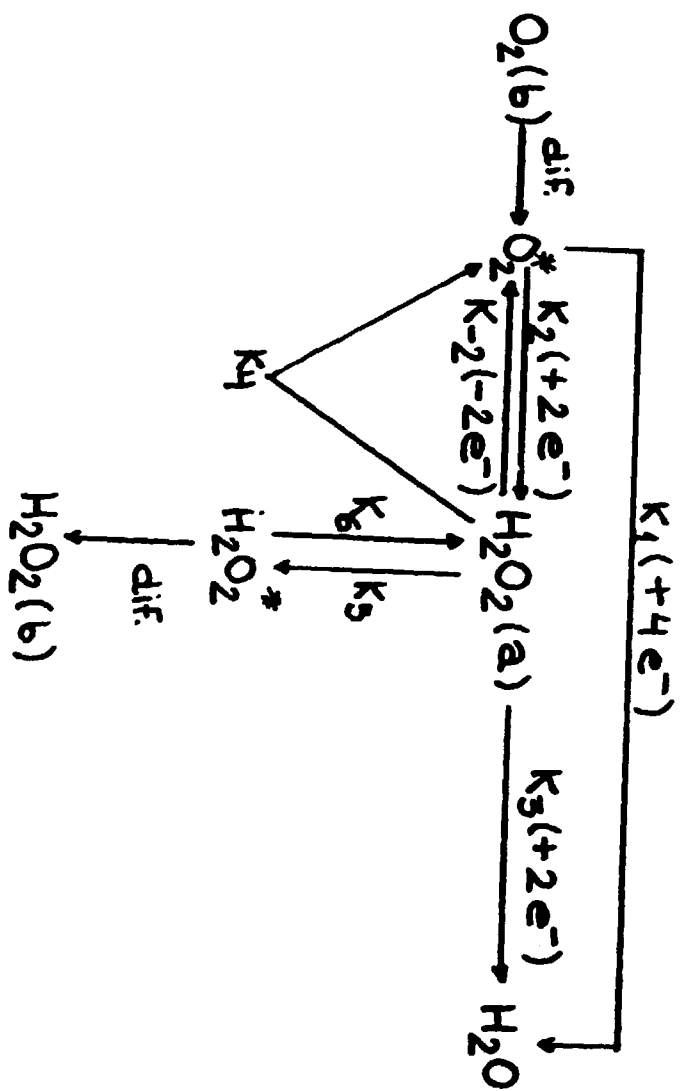


Figura 1

MOD. WROBLOWA

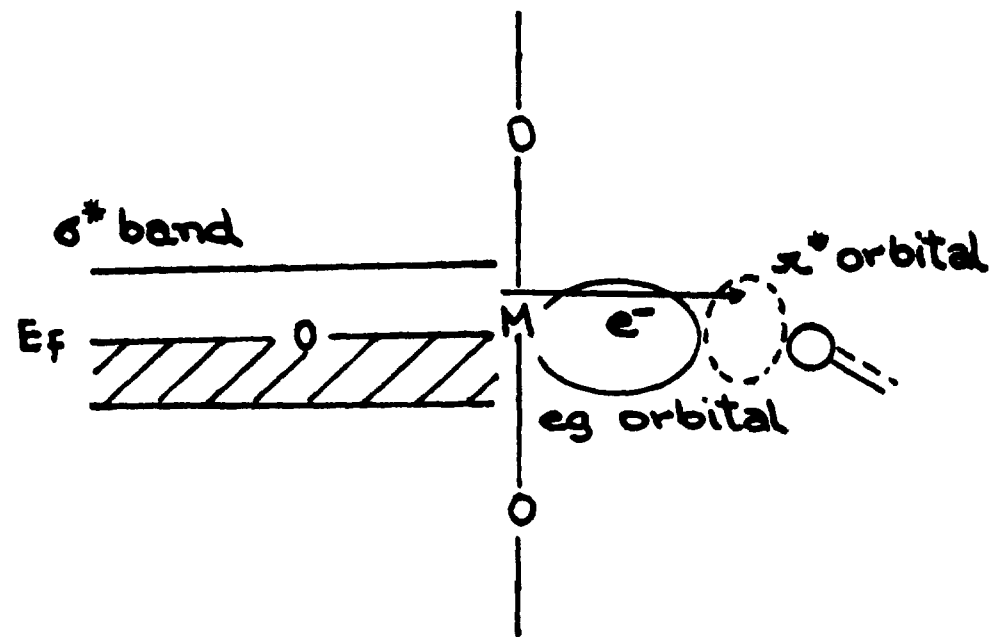


Fig 3