**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

Carlos Sant'Ana Vasconcellos

**Atividade e Estabilidade de Eletrocatalisadores tipo
Fe-N-C para a Reação de Redução de Oxigênio**

São Carlos
Janeiro de 2021

Carlos Sant'Ana Vasconcellos

Dissertação de Mestrado
Área de Concentração: Físico-Química

Atividade e Estabilidade de Eletrocatalisadores tipo
Fe-N-C para a Reação de Redução de Oxigênio

Orientador:

Prof. Dr. Fabio Henrique Barros de Lima

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos da Universidade
de São Paulo como parte dos requisitos
para a obtenção do título de mestre em
ciências.

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos
Janeiro de 2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura:

Data: 07/01/2021

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Vasconcellos, Carlos Sant'ana

Atividade e estabilidade de eletrocatalisadores tipo Fe-N-C para a reação de redução de oxigênio / Carlos Sant'ana Vasconcellos. — São Carlos, 2021.
75 f.

Dissertação (Mestrado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2021.

Orientador: Prof. Dr. Fabio Henrique Barros de Lima

1. Eletrocatalise. 2. Reação de redução de oxigênio. 3. Fe-N-C. 4. Cátodo de células a combustível. 5. Elementos abundantes. I. Título.

Wilneide do Carmo Marchi Maiorano - CRB: 3978/8

RESUMO

Eletrocatalisadores M-N-C, com ferro e/ou cobalto como centro metálico, por serem formados por elementos abundantes, são promissores substitutos aos metais nobres para a reação de redução de oxigênio (ORR). Porém, a estabilização desses materiais, principalmente em eletrólitos ácidos, é um grande obstáculo, devido, principalmente, à demetalação induzida pela corrosão do carbono por H_2O_2 , um intermediário indesejável da ORR. Neste trabalho, foram sintetizados eletrocatalisadores tipo Fe-N-C e investigadas as atividades e estabilidades para a ORR em meio ácido em função de diferentes parâmetros: (i) razão N/Fe nos precursores da síntese, (ii) teor de Fe, (iii) grau de dopagem com nitrogênio, (iv) área do suporte de carbono, (v) temperatura de pirólise e (vi) adição de platina como catalisador heterogêneo para a decomposição e/ou eletrorredução de H_2O_2 . Os resultados mostraram maiores atividades para eletrocatalisadores sintetizados com maiores razões N/Fe que, combinado ao carbono de alta área (Black Pearls) permitem maior dispersão do ferro, formando sítios *single atom* (Fe-N₄). A adição de imidazol e/ou tratamento em amônia levou a um acréscimo da atividade para a ORR, associado ao aumento da dopagem com N, favorecendo a formação de sítios Fe-N₄. As pirólises em 700 e 1050 °C resultaram em materiais com as mais altas atividades, sem diferença na estabilidade em meia-célula, mas com maior estabilidade em testes de *Shelf-life* para o material tratado em 1050 °C, o que foi associado à grafitização do carbono (maior estabilidade química). A adição de nanopartículas de platina ao Fe-N-C, como “*peroxide scavenger*”, mostrou aparente estabilização das curvas de polarização, tanto em meia célula, como em célula unitária, e em função do tempo de operação. No entanto, isso foi atribuído à crescente exposição/ativação da superfície de Pt, ao invés do efeito *scavenger*. A incorporação de platina na forma de sub-nano clusters (4 wt.% Pt-N-C), embora ativos para a eletrorredução de H_2O_2 , não apresentou efeito estabilizador na atividade da ORR para Fe-N-C (platina atômica dispersa (1 wt.% Pt-N-C) não apresentou atividade para a eletrorredução de H_2O_2). No entanto, testes adicionais devem ser conduzidos para investigar um possível efeito de estabilização em longos tempos de operação.

ABSTRACT

Electrocatalysts M-N-C with iron and/or cobalt as a metallic center, as it is formed by abundant elements, are promising substitutes for noble metals for the oxygen reduction reaction (ORR). However, the stabilization of these materials, mainly in acidic electrolytes, is a major obstacle, mainly due the demetallation induced by the corrosion of carbon by H_2O_2 , an undesirable intermediate of ORR. In this work, electrocatalysts Fe-N-C type were synthesized and the activities and stability for ORR in acid medium were investigated according to different parameters: (i) N/Fe ratio in the synthesis precursors, (ii) Fe content, (iii) degree of nitrogen doping, (iv) carbon support area, (v) pyrolysis temperature and (vi) addition of platinum as a heterogeneous catalyst for H_2O_2 decomposition and/or electroreduction. The results showed greater activities for electrocatalysts synthesized with higher N/Fe ratios that, combined with high area carbon Black Pearls allow greater dispersion of iron, forming single atom sites Fe-N₄. The addition of imidazole and/or ammonia treatment led to increased activity for ORR, associated with increased doping with N, favoring the formation of Fe-N_x-C sites. Pyrolysis at 700 and 1050 °C resulted in materials with the highest activity, with no difference in half-cell stability, but with greater stability in Shelf-life tests for material treated at 1050 °C, which was associated with carbon graphitization (greater chemical stability). The addition of platinum nanoparticles to Fe-N-C, as a peroxide scavenger showed an apparent stabilization of the polarization curves, both in half cell and in unit cell, and depending on the time of operation. However, this was attributed to the increasing exposure and activation of the Pt surface, rather than the scavenger effect. The incorporation of platinum in the form of sub-nano clusters (4 wt.% Pt-N-C), although active for the electroreduction of H_2O_2 , did not present a stabilizing effect on the ORR activity for Fe-N-C, the atomically dispersed platinum (1 wt.% Pt-N-C) did not show activity for H_2O_2 electroreduction. However, additional tests should be conducted to investigate a possible stabilizing effect over long periods of operation.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	<i>Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmette e Edward Teller</i>
BP	Carbono Black Pearls
CV	Carbono Vulcan
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
ERH	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
fen	1,10-fenantrolina
FT	<i>Fourier Transform</i>
HAADF	<i>High-Angle Annular Dark-Field</i>
HCOOHOR	<i>Formic Acid Oxidation Reaction</i>
HOR	<i>Hydrogen Oxidation Reaction</i>
HPR	<i>Hydrogen Peroxyde Reaction</i>
imi	imidazol
ORR	<i>Oxygen Reduction Reaction</i>
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
ROS	<i>Reactive Oxygen Species</i>
SAC	<i>Single Atom Catalyst</i>
STEM	<i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i>
TOF	<i>Turnover Frequency</i>
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>
XAS	<i>X-ray Absorption Spectroscopy</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	6
1.1 Justificativa	6
1.2 Conversão Eletroquímica de Energia	6
1.3 A Reação de Redução de Oxigênio (ORR)	8
1.4 Eletrocatalisadores tipo M-N-C	9
1.5 Eletrocatalisadores tipo M-N-C como Cátodo de Células a Combustível tipo PEM	12
2 OBJETIVOS	14
3 METODOLOGIA	15
3.1 Materiais e Reagentes	15
3.2 Síntese dos Eletrocatalisadores	15
3.3 Caracterização dos Eletrocatalisadores	17
3.4 Experimentos Eletroquímicos	19
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1 Investigação dos Efeitos que Influenciam na Atividade Eletrocatalítica de Materiais tipo Fe-N-C para a ORR	22
4.1.1 Razão N/Fe	22
4.1.2 Percentual do Átomo Metálico Central	30
4.1.3 Dopagem com Nitrogênio utilizando uma molécula de outra natureza	31
4.1.4 Área do Suporte de Carbono	33
4.1.5 Temperatura de Tratamento Térmico	40
4.1.6 Tempo de Prateleira (<i>Shelf-life</i>)	42
4.2 Estudo de Estabilidade em Testes Eletroquímicos Acelerados e Reativação Eletroquímica	44
4.3 Materiais Fe-N-C Híbridos com Pt: Uma Estratégia para Diminuição do H ₂ O ₂	46
4.3.1 Dopagem com Baixas Quantidades de 20 wt.% Pt/C E-tek	46
4.3.2 Dopagem com Pt-N-C	53
5 CONCLUSÕES	60
REFERÊNCIAS	62
ANEXOS	68

1 INTRODUÇÃO

1.1 Justificativa

As mudanças climáticas e o consumo de energia compartilham um relacionamento direto. A alta demanda por energia coloca pressão sobre as reservas de combustível fóssil, o que leva a um aumento nas preocupações a respeito das mudanças climáticas globais e segurança energética nacional, à medida que quantidades crescentes de dióxido de carbono e outros gases são expelidos para a atmosfera.¹ Enquanto o mecanismo de mudança climática é um desafio a se decifrar, é evidente que a crescente demanda por energia está levando a uma crise de energia em que os preços crescentes são resultado direto do declínio das reservas de combustíveis fósseis. A tecnologia torna-se um fator limitante na utilização de combustíveis fósseis devido a dificuldades na exploração de reservas não escavadas que se tornam cada vez mais escassas.² A demanda mundial de energia deve dobrar até o ano 2050 e triplicar até o final do século. Portanto, junto com as preocupações climáticas crescentes, há o interesse substancial na exploração de fontes de energias renováveis prontamente acessíveis, como a eólica e solar.¹ No entanto, estes recursos são distribuídos de maneira intermitente pela natureza (aleatória e variável), o que gera desafios formidáveis para sua utilização efetiva.³ Assim, torna-se claro que o avanço das tecnologias de armazenamento de energia é necessário para a utilização eficaz das energias renováveis em larga escala como fontes de energia em futuras redes inteligentes e sistemas de distribuição de energia.^{1,2} Neste cenário, a conversão e o armazenamento de energia renovável utilizando-se células a combustível é um caminho eficiente, com baixo impacto ambiental, para superar as implicações do aproveitamento de energia.¹

1.2 Conversão Eletroquímica de Energia

A tecnologia empregada nos dispositivos de eletroconversão de energia é muito atraente considerando as altas eficiências termodinâmicas como em sistemas fotovoltaicos, baterias e células a combustível.⁴ A tecnologia das células a combustível (pilhas a combustível ou baterias abastecidas), que são dispositivos silenciosos e que não causam danos ao ambiente, ganhará espaço para uso em veículos, estações geradoras de energia em residências, hospitais e pequenas indústrias.^{5,6} Ainda assim, diversos desafios devem ser superados para a popularização e produção em larga escala desses dispositivos. Desafios estes

associados a dificuldade no desenvolvimento de materiais componentes com alta performance e baixo custo.⁷ Um sistema eletroquímico galvânico representa uma reação total espontânea no seu interior, sendo capaz de proporcionar trabalho elétrico útil por meio da transformação da energia química em elétrica à medida que os reagentes são disponibilizados ao sistema.⁵

Em uma célula a combustível, o hidrogênio molecular (combustível) ou outras moléculas ricas em hidrogênio (como metanol, etanol e ácido fórmico) são oxidadas de maneira contínua no ânodo, e os elétrons liberados chegam ao cátodo através de um circuito externo, participando da reação de redução do oxigênio, este, que é geralmente obtido da atmosfera.⁶⁻⁸ O potencial termodinâmico de equilíbrio de uma célula a combustível hidrogênio/oxigênio, para os reagentes e produtos em seus estados-padrão é 1,23 V. Porém ao circular corrente elétrica, o sistema realiza trabalho elétrico, diminuindo o potencial da célula a combustível (sobrepotencial).⁵ Em células do tipo PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) os potenciais de trabalho obtidos ficam entre 0,5 e 0,7 V e os potenciais de circuito aberto variam entre 1,1 e 1,2 V, graças a alta reatividade do hidrogênio, este apresenta-se como a escolha mais oportuna como combustível.^{5,6}

Neste tipo de célula a combustível, o eletrólito é uma membrana polimérica sólida, como exemplo o Nafion[®] (polímero fluorado com grupos sulfônicos na cadeia polimérica) que é quimicamente inerte em meios oxidantes e redutores, apresentando alta condutividade associada ao transporte de prótons em seu interior. Este tipo de célula pertence ao grupo das células de baixa temperatura, operando entre 85 e 105 °C.⁵

1.3 A reação de redução de oxigênio (ORR)

A ORR é uma reação multieletrônica, irreversível cineticamente, com um mecanismo complexo (alvo de debates), sendo que a fonte de hidrogênio (etapa elementar de hidrogenação) são os prótons ou a água, dependendo do pH do meio. Analisando-se as reações (I) e (II), tem-se que o número de elétrons (n) envolvidos na reação para 1 molécula de oxigênio é de 4, valor máximo esperado para a ORR.⁹⁻¹² A reação mencionada pode seguir dois caminhos (direto ou via peróxido), variando o eletrólito de ácido para alcalino^{7,13,14}, conforme apresentado:

A. Rota “direta”, transferência de 4 elétrons:

Eletrólito alcalino:

Eletrólito ácido:

B. Rota “via peróxido”:

Eletrólito alcalino:

Seguido pela eletro-redução da espécie HO_2^- :

Ou decomposição do HO_2^- :

Eletrólito ácido:

Seguido pela eletro-redução do peróxido de hidrogênio:

Ou pela decomposição do peróxido de hidrogênio:

A formação de peróxido de hidrogênio em meio ácido (equação VI), ou do íon HO_2^- em meio alcalino (equação III), representam reações paralelas a rota direta via 4 elétrons (equações I e II), devido ao tempo de vida dessas espécies ser maior que o esperado (podendo não ser prontamente reduzidas).^{12,15} Nota-se a formação de oxigênio na vizinhança do eletrodo (equação V), reagindo prontamente para a formação de mais peróxido de hidrogênio, esta rota é conhecida como 2+2 (em série), ou seja, um aparente mecanismo de transferência de 4 elétrons, considerando a densidade de energia obtida da célula.^{10,15,16}

Como discutido, a ORR apresenta cinética reacional lenta, sendo necessário o uso de eletrocatalisadores. Os mais utilizados como cátodo de PEMFCs são baseados em nanopartículas ou ligas de metais nobres como platina e paládio, suportadas em material condutor de alta área superficial (geralmente carbono).¹⁷⁻²⁰ Considerando cálculos computacionais por DFT (*Density Functional Theory*) esses metais ocupam o topo de gráficos tipo vulcão, considerando a alta atividade eletrocatalítica, as energias de ligação entre os intermediários da ORR e a superfície desses metais.²¹ Economicamente, o uso de eletrocatalisadores a base de platina e paládio configura um fator limitante para o uso de células a combustível em larga escala.²² No âmbito mencionado, as buscas por eletrocatalisadores de menor custo relativo são uma alternativa, e nesse contexto, pesquisas que tem se destacado utilizam eletrocatalisadores catódicos com estruturas baseadas na combinação entre átomos de carbono, nitrogênio e metais de transição não nobres (como ferro e cobalto), formando o chamado sistema M-N-C, com estruturas em que o metal é o centro do sítio ativo, coordenado por nitrogênio, alocado em uma matriz de carbono (grafite, por exemplo).

1.4 Eletrocatalisadores tipo M-N-C

A proposta de se utilizar esse tipo de eletrocatalisador foi feita por Raymond Jasinski em 1964. Nessa época já se estudavam ftalocianinas/porfirinas de metais como níquel, descritas na literatura até então como bons catalisadores para a oxidação de moléculas orgânicas, assim como ftalocianinas de ferro para catálise da reação de decomposição do peróxido de hidrogênio. Jasinski propôs a investigação da atividade de ftalocianinas de cobalto como cátodo em células a combustível de eletrólito alcalino, atuando como catalisador da redução de oxigênio molecular.²³ Em 1976, Jahnke *et al.* foram capazes de mostrar que

várias ftalocianinas (Figura 1) também são ativas em meio de ácido sulfúrico, e comparando o átomo metálico central a atividade aumentou na ordem $\text{Cu} \sim \text{Ni} < \text{Co} < \text{Fe}$ e a influência dos substituintes na atividade também foi demonstrada. Na eletroredução de oxigênio para a ftalocianina de ferro, a natureza do substrato de carbono apresentou papel muito importante. A FePc (ftalocianina de ferro) apresentou-se mais ativa em substrato de carbono contendo grupos superficiais alcalinos do que com grupos superficiais ácidos, sendo uma propriedade exclusiva das ftalocianinas (Pc).²⁴ Jahnke et al. também reportaram uma boa eletroatividade e melhor estabilidade frente à RRO dos sítios que são constituídos por átomos metálicos coordenados com nitrogênio na cadeia carbônica (M-N₄), materiais estes obtidos a partir do tratamento térmico de porfirinas e ftalocianinas.^{10,15,25}

Figura 1 – Fórmula química estrutural de uma ftalocianina, sendo M o átomo metálico central.

Fonte: Adaptada de Jahnke *et al.*²⁴

Dentre os eletrocatalisadores tipo M-N-C descritos na literatura, dois tipos de estruturas apresentam alta atividade eletrocatalítica frente à RRO (Figura 2): (a) formada por nanopartículas metálicas encapsuladas com pequenas camadas de carbono dopado com nitrogênio ($\sim 2\text{nm}$)⁹; (b) em que os átomos metálicos se apresentam coordenados por átomos de nitrogênio, meio a uma matriz gráfica.¹⁰

Figura 2 – Desenho esquemático das estruturas responsáveis pela alta atividade electrocatalítica frente à RRO: (a) nanopartícula metálica encapsulada por camadas de carbono, dopada com nitrogênio; (b) átomo metálico coordenado por nitrogênios da matriz gráfica.

Fonte: Adaptado.^{5,6}

Trabalhos recentes indicam que a estrutura que contém os átomos metálicos coordenados com átomos de nitrogênio da matriz gráfica (Figura 2b) apresenta-se como estrutura mais ativa frente à ORR que a estrutura encapsulada (Figura 2a). O papel decisivo do sistema M-N-C (coordenadas) na alta atividade para a ORR a baixo sobrepotencial foi demonstrado recentemente, diferindo significativamente das atividades atribuídas a nanoestruturas de nitretos metálicos e nanopartículas metálicas encapsuladas (incluindo as dopadas com nitrogênio em sua superfície).²⁶ Há ainda um sinergismo entre os átomos metálicos investigados de ferro e cobalto, sendo a maior atividade eletroquímica atribuída ao material bimetálico com nitrogênio (imidazol como precursor) e carbono adicionados desde o início do tratamento térmico (passo de impregnação) para a formação de estruturas coordenadas.

Portanto, etapas de síntese que contam com a impregnação de estruturas coordenadas sobre o carbono são o ponto inicial deste trabalho e mesmo que a proposta deste tipo de material não seja recente, alguns fatores ainda não foram elucidados totalmente, como a influência da estrutura final do electrocatalisador, a importância do precursor de carbono (com diferentes áreas superficiais) e o grau de dopagem/coordenação de nitrogênio (por meio de sais precursores como imidazol e 1,10-fenantrolina) para a estabilidade eletroquímica dos materiais frente à RRO.

1.5 Eletrocatalisadores M-N-C como cátodo de células a combustível tipo PEM

Até o presente momento, esforços científicos gerais têm sido focados no âmbito do desenvolvimento de eletrocatalisadores do tipo M-N-C para a reação de redução de oxigênio, tendo como resultados avanços notáveis com relação a atividade eletrocatalítica. Porém, a estabilidade dos eletrocatalisadores desse tipo tendo em vista a aplicação em células tipo PEMFC ainda permanece crítica.²⁷

Quatro principais rotas de degradação de eletrocatalisadores Fe-N-C ou mesmo Co-N-C, em meio ácido, foram identificados até agora:

- (i) Perda de metais dos sítios ativos M-N_x em meio ácido, que é acelerada em baixos potenciais (abaixo de 0,4 V vs. ERH) e desacelerada ou insignificante em condições de potencial de circuito aberto;
- (ii) Protonação de grupos nitrogênio (alcalinos), seguido por adsorção de ânions no eletrólito ácido (processo parcialmente reversível ou irreversível, dependendo do grau de basicidade do nitrogênio, ocorre principalmente para eletrocatalisadores pirolisados em atmosfera de NH₃);
- (iii) Corrosão eletroquímica do carbono e subsequente perda de sítios M-N_x ancorados (principalmente em altos potenciais);
- (iv) Oxidação da superfície do carbono induzida pela formação do intermediário/subproduto H₂O₂ e/ou por espécies reativas de oxigênio (ROS – *Reactive Oxygen Species*) formadas por processos tipo Fenton, o que diminui a atividade eletrocatalítica para a ORR devido a modificação das propriedades de superfície de carbono (formação de grupos funcionais oxigenados parcialmente reversíveis após eletrorredução)^{28,29}.

Adicionalmente, é conhecido que ciclos de potencial entre 0,3 e 1,0 V vs. ERH, na presença de O₂, induz a corrosão de carbono e a perda significativa de sítios de Fe-N_x atômicamente dispersos. Sabe-se que corrosão do carbono é independente do potencial (desde que ocorra a ORR), mas dependente da carga ou espessura do cátodo, sugerindo que H₂O₂ e/ou espécies reativas de oxigênio produzidas como um subproduto da ORR em eletrocatalisadores do tipo Fe-N-C são responsáveis pela corrosão do carbono.

Assim, estratégias operacionais para evitar a degradação de materiais do tipo Fe-N-C são destacadas aqui: (i) síntese de eletrocatalisadores M-N-C com diferentes carbonos e/ou com tratamentos térmicos para induzir rearranjos

estruturais a fim de se obter carbonos que são química e eletroquimicamente mais inertes e; (ii) síntese de eletrocatalisadores híbridos, formados por M-N-C em combinação com espécies que atuam como “sequestrador de peróxido”, evitando ou minimizando, assim, a migração e o ataque químico das espécies oxigenadas, com a consequente corrosão do carbono^{30,31}.

2 OBJETIVOS

Considerando o cenário exposto acima, este trabalho teve como objetivo a síntese e investigação da relação estrutura/atividade eletrocatalítica e durabilidade de eletrocatalisadores tipo Fe-N-C frente à ORR em eletrólito ácido, evidenciando o efeito dos parâmetros de síntese como: razão N/Fe, teor metálico, grau de dopagem com nitrogênio, área do suporte de carbono e temperatura de pirólise. Além disso, estudou-se o impacto da adição de Pt como “sequestrador de peróxido” na estabilidade da atividade eletrocatalítica em meia célula e em células a combustível do tipo PEMFC.

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais e Reagentes

Os reagentes nitrato de ferro (III) nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$), imidazol ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$), 1,10-fenantrolina monohidratada ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \times \text{H}_2\text{O}$), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) foram adquiridos comercialmente da *Sigma-Aldrich* (St. Louis, MO, USA). Os suportes carbono Vulcan (*Vulcan carbon XC-72R*) e Black Pearls (*Black Pearls®2000 carbon*) foram comprados da *Cabot Corp* e o material 20 wt.% Pt/C E-tek foi obtido da *E-tek*.

3.2 Síntese dos Eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores compreendidos na nomenclatura M-N-C foram sintetizados utilizando-se vias de impregnação seguida de tratamento térmico com controle de atmosfera de argônio (Ar). Submetidos a uma rampa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e tempo de permanência de 1 h nas temperaturas de 500, 700, 1050 e $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, conforme o que já é referenciado na literatura.^{32,33} Estes materiais foram constituídos por compósitos de pós de carbono com nitrogênio e o metal de transição ferro, buscando-se a confecção de estruturas com coordenação e formação de estruturas tipo *Single Atom Catalysts* (SAC). Os Eletrocatalisadores foram preparados utilizando-se o sal nitrato de ferro (III) nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$) como precursor de ferro e o cloreto de platina (II) (PtCl_2) como precursor de platina, a 1,10-fenantrolina monohidratada ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \times \text{H}_2\text{O}$) e/ou o imidazol ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$) como moléculas precursoras de nitrogênio, sendo impregnados em pó de carbono Vulcan ou Black Pearls ($\approx 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de área superficial).

A síntese de todos os eletrocatalisadores investigados neste trabalho foi feita por meio de via de impregnação em solvente alcoólico seguida de secagem e tratamento térmico em forno tubular com controle de temperatura e atmosfera, em que os pós dos materiais eram condicionados em barcas de cerâmica altamente resistentes a altas temperaturas, dispostas em um tubo cilíndrico de quartzo. Para a etapa de impregnação dissolveu-se o precursor metálico em 50 mL de álcool etílico, adicionando o precursor de nitrogênio após a dissolução do sal metálico, mantendo o sistema sob agitação magnética durante 1 h na temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Após esse intervalo, verificou-se a mudança de coloração da solução de amarelada (decorrente da dissolução do nitrato de ferro (III)) para vermelho-tijolo quando o precursor de nitrogênio 1,10-fenantrolina estava

presente, como será discutido adiante, que diz respeito a formação do complexo $[\text{Fe}(\text{fen})_3]^{2+}$ estável em solução alcoólica, sendo adicionado o precursor de carbono e mantida agitação magnética com controle térmico entre 60 a 70 °C por 4 h sob refluxo, evitando a perda de solvente. Após o tempo determinado, evaporou-se o solvente com o sistema aberto e o pó resultante foi levado a estufa por 14 h. Após este período o material fora submetido ao tratamento térmico em forno tubular, dentro de um tubo de quartzo, com o pó do material disposto em um recipiente de alumina com controle de grão, que o torna resistente a altas temperaturas.

Dentre os eletrocatalisadores investigados, a porcentagem de ferro metálico em massa, considerando os átomos de nitrogênio e de carbono na matriz total fora investigada objetivando-se alta atividade eletrocatalítica frente à ORR, variando de 0,5 a 10,0 wt. % (mássica). Em que foi proposto primeiramente um estudo quanto a otimização do balanço Fe-N na matriz, para isto tomou-se como referência a estequiometria da coordenação Fe-(fen)_x, variando-se também o teor metálico nos materiais. Ao alterar a estequiometria da coordenação metal-ligante, um fator importante a ser levado em consideração como controle da coordenação é a relação molar direta entre nitrogênio e ferro.

Portanto, a nomenclatura dos materiais deve refletir os parâmetros manipulados antes do tratamento térmico, sendo eles: percentual de ferro, fonte de nitrogênio, precursor de carbono, razão N/Fe e temperatura de tratamento térmico. Para isso fora utilizado abreviações para os precursores, como: **fen** para 1,10-fenantrolina monohidratada, **imi** para a molécula de imidazol, **CV** para o pó de carbono Vulcan, **BP** para o suporte carbono Black Pearls assim como o percentual de ferro metálico nominal adicionado com relação aos átomos de Fe-N-C que compõem a matriz do material que precede o nome dos Eletrocatalisadores (**1 wt.%, 5 wt.% ou 10 wt.%**). As relações molares entre Ferro e Nitrogênio foram normalizadas para 1 mol de Ferro e expressam o excesso de ligante com relação a coordenação Fe-N na etapa de complexação, ou seja, as relações molares: 1:4 (expressa que 1 átomo de Ferro seja estequiometricamente adicionado para 4 átomos de nitrogênio, ou seja, 2 moléculas de 1,10-fenantrolina), 1:6 (complexo octaédrico $[\text{Fe}(\text{fen})_3]^{2+}$ pois cada molécula de 1,10-fenantrolina coordena em 2 pontos de coordenação) e as estequiometrias 1:>6 expressam a grandeza do excesso do átomo que coordena, do ligante com

relação ao átomo metálico central. Vale mencionar que a quantidade de ligante adicionada é limitada pelo suporte, pois o demasiado excesso de 1,10-fenantrolina gera um material fundido (vitrificado) e o suporte de carbono em baixa quantidade com relação ao ligante não permite condução elétrica, isso ocorre para excessos de nitrogênio quando o átomo metálico está presente em maior quantidade, como 5 e 10 wt.%.

Os materiais sintetizados neste trabalho foram planejados levando em conta a variação da relação Fe:N (item 4.1.1) e Pt:N (item 4.3.2), sendo os materiais compatíveis com cada seção apresentados nas Tabelas referentes a cada tópico na discussão, exibindo os percentuais mássicos nominais do átomo metálico, nitrogênio e carbono pré-tratamento térmico, que será discutido com relação a estrutura-atividade e estabilidade para a ORR. Também foram sintetizados os materiais “brancos” Fe-N-C com relação ao carbono, ou seja, o próprio carbono suporte, o material contendo ferro e carbono, e o correlato contendo nitrogênio e carbono, considerando as mesmas condições de síntese (rota de impregnação em solvente alcoólico seguida de tratamento térmico) e as combinações na ausência de cada um dos precursores do sistema M-N-C. Como comparativo para alta atividade eletrocatalítica utilizou-se o pó do material 20 wt.% Pt/C E-tek.

Para o material híbrido 1 wt.% Pt/Fe-N-C (1:27) fen_BP 1050, a mesma metodologia de síntese foi adotada, sendo que o precursor de platina utilizado fora o pó do eletrocatalisador 20 wt.% Pt/C E-tek, adicionado de forma quantitativa com 1 wt.% de Pt (diluído) em relação a massa total do matriz suporte (Fe-N-C) direto na etapa de impregnação em solvente alcoólico, considerando o material suporte: 1 wt.% Fe-N-C (1:27) fen_BP 1050.

3.3 Caracterização dos Eletrocatalisadores

Quanto ao estudo inicial referente a presença de nanopartículas indesejáveis nos materiais se utilizou da técnica de difração de Raios X (XRD, *X-Ray Diffraction*), determinando as estruturas e/ou fases cristalinas nos eletrocatalisadores, os difratogramas foram obtidos em um difratômetro RIGAKU (Tóquio, Japão) modelo ULTIMA IV (fonte de radiação: Cu K α , $\lambda = 0,1539 \text{ nm}^{34}$), a temperatura ambiente, no modo reflexão, com intervalo de varredura 2θ fixo entre 10 a 100 ° e velocidade de varredura de $1,0 \text{ }^\circ \text{ min}^{-1}$ com o passo de $0,05 \text{ }^\circ$.

Os dados foram analisados com base no portfólio padrão *Crystal* do *software* EVA (*Brucker*). As áreas superficiais específicas dos materiais compreendidos na seção “4.1.4 Área do Suporte de Carbono” foram determinadas pelo método da isoterma BET (*Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmette e Edward Teller*) de adsorção de N₂, com base na Teoria de Adsorção de Multicamada, que consiste na determinação do volume de gás adsorvido fisicamente na superfície do sólido, as amostras foram analisadas em um equipamento *AutoChem II 2920* (*Micromeritics*) e para a investigação morfológica quanto ao efeito da variação do suporte de carbono, os materiais foram investigados via mapeamento elementar por EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) durante medidas de STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*), realizadas na Universidade de South Wales (Austrália) em colaboração com o Dr. Richard Webster e o Dr. Richard Tilley. As amostras foram preparadas com a dispersão do pó do eletrocatalisador em álcool isopropílico, utilizando banho ultrassônico, durante 10 minutos que posteriormente foi depositada sobre uma grade de cobre (com 3,0 mm de diâmetro e 300 mesh) recoberta por fibras de carbono. O porta-amostras contendo os materiais foi deixado sob vácuo em um dessecador por 8 horas. As medidas foram realizadas em um microscópio JEOL JEM-F200 operado com uma voltagem de 200 kV acoplado com um canhão de elétrons de emissão a frio FEG (*Cold Field Emission Gun*), no modo S-TEM e detector de Silício de 100 mm² com correção de “drift” e detector por EDS. Os microscópios JEOL do Instituto de Química de São Carlos (IQSC), modelo JEM2100 LaB6 – 200 kV e o *Titan Themis Cubed* (FEI Company) – 300 kV, com correção de aberração esférica operando no modo STEM-HAADF (*High-Angle Annular Dark-Field*), do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano, Campinas-SP) foram utilizados para contribuir com o catálogo de imagens de microscopia apresentados neste trabalho. Os espectros de XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) na região de EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) foram realizados para a investigação das características estruturais dos átomos metálicos com a matriz de carbono e nitrogênio, obtidos nas bordas K do Fe (7112 eV). As medidas foram realizadas na linha de luz EXAFS-2, do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). As amostras foram formadas por pastilhas aglutinadas com Teflon (5 wt.%), obtidas por prensagem dos pós com pressão de 1,0 ton. O sinal das oscilações de EXAFS foram analisados no *software Athena* e foram ajustadas no espaço R usando peso K²

para a transformada de Fourier. Para análises termogravimétricas, utilizou-se um analisador termogravimétrico *Mettler Toledo*, modelo TGA/DSC 2. Medidas de espectroscopia na região do UV-Visível foram realizadas monitorando a banda de absorção do complexo $[\text{Fe}(\text{fen})_3]^{2+}$ em solução ($\lambda = 510 \text{ nm}$), foram conduzidas em um Espectrofotômetro UV-Vis SHIMADZU modelo UV-2600, obtidas em cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm, no modo espectral com uma varredura de 300 a 800 nm.

3.4 Experimentos Eletroquímicos

Todas as medidas eletroquímicas foram obtidas utilizando-se os potenciostatos da AUTOLAB modelo PGSTAT 18/N ou SOLARTRON SI 1287. As medidas em meia-célula foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional com três eletrodos, com o contra eletrodo sendo uma rede de platina platinizada e eletrodo de referência sendo o reversível de hidrogênio ou $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-_{(\text{KCl sat.})}$. Utilizou-se um eletrodo de disco rotatório de carbono vítreo com área geométrica de $0,196 \text{ cm}^2$ como eletrodo de trabalho, em que foi depositada uma camada fina de eletrocatalisador contendo 31,75 wt.% de Nafion®, cuja carga de material catalítico total no eletrodo fora de $0,6 \text{ mg cat. cm}^{-2}$.

A atividade dos eletrocatalisadores foi investigada em eletrólito contendo H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Os experimentos para a ORR foram obtidos por meio de curvas de polarização, em estado quase estacionário, no intervalo de potencial de 1,0 a 0,0 V vs. ERH, com velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ e eletrólito saturado com O_2 , durante 10 min. Todas as medidas foram conduzidas a temperatura ambiente e com velocidade angular de rotação do eletrodo de 1600 rpm. O material comercial de 20 wt.% Pt/C E-tek foi utilizada como base para a comparação das curvas de polarização, cujo eletrodo fora preparado seguindo a mesma proporção mássica na tinta e depósito no carbono vítreo.

O estudo de estabilidade em meia-célula foi conduzido por meio de um Protocolo de Degradação Acelerada (PDA), em que submeteu-se o eletrodo de trabalho a uma ciclagem de potencial na região de controle misto (cinético e difusional) de 0,6 a 0,9 V vs. ERH, com velocidade de varredura de 500 mV s^{-1} num total de 5.000 ciclos, fazendo-se o registro da curva de polarização após 2.000 e 5.000 ciclos, em que foi possível se averiguar a estabilidade dos diferentes

materiais.³⁴ Realizou-se também um protocolo de reativação eletroquímica no eletrodo que passou pelo PDA, por meio de 100 ciclos voltamétricos em eletrólito de NaCl 0,5 mol L⁻¹, com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ no intervalo de potencial de 0,0 a -1,6 V vs. Ag/AgCl/Cl⁻(KCl sat.), em que também registrou-se a curva de polarização pós reativação³¹.

Foram realizadas medidas de redução e oxidação de peróxido de hidrogênio a 5 mV s⁻¹ em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ com H₂O₂ 5 mmol L⁻¹ saturado por Ar, com velocidade angular de 1600 rpm tanto para o estudo referente a adição de platina, comparando-se também a atividade dos materiais pós 5.000 ciclos do PDA sob as mesmas condições (na ausência de H₂O₂ e presença de O₂).

Realizou-se também o experimento de CO-*stripping* para os materiais que contém platina em sua composição, para isto, realizou-se 20 ciclos de voltametria de 0,05 a 1,4 V vs. ERH a 20 mV s⁻¹ em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ saturado com Ar, seguido de mais 5 ciclos a 5 mV s⁻¹. Após isso, polarizou-se o eletrodo a 0,1 V vs. ERH saturando-se com CO por 15 min, para adsorção de CO sobre os sítios de platina, mantendo a polarização, saturou-se com argônio durante 45 min e em seguida realizou-se uma varredura anódica a 5 mV s⁻¹, de 0,1 a 1,4 V vs. ERH, resultando nas curvas apresentadas como “CO-*stripping*”, que fora seguido de mais 2 voltametrias cíclicas na mesma janela de potencial e velocidade de varredura (saturado com Ar), confirmando que todo o CO adsorvido fora oxidado, sendo que o ciclo realizado logo após o *stripping* foi intitulado como “branco”. Este procedimento foi realizado antes e após os 5.000 ciclos do PDA para os materiais contendo platina.

Para o experimento de exposição ao peróxido de hidrogênio, realizou-se 10 ciclos de voltametria a 5 mV s⁻¹ em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ com 5 mmol H₂O₂ saturado por Ar, com velocidade angular de 1600 rpm, seguido de 4 ciclos a 1 mV s⁻¹, resultando num tempo de exposição de 4 h, mediante a lentas ciclagens de potencial. Sendo registrado voltametrias cíclicas a 5 mV s⁻¹ em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ antes e após a exposição, saturado com argônio ou oxigênio.

Experimentos conduzidos como *probes*, para os materiais sintetizados como Pt-N-C, pelo mesmo método dos materiais contendo ferro como centro metálico foram realizados, com o objetivo de identificar a estrutura dos sítios de

platina frente as reações de Oxidação de Hidrogênio (HOR) e Oxidação do Ácido Fórmico (HCOOHOR). Para a HOR, realizou-se experimentos com velocidade angular de rotação de 2500 rpm e eletrólito saturado com H_2 , conduzidos ciclos de voltametria de 0,0 a 1,4 V vs. ERH a 5 mV s^{-1} , e de ciclagens de potencial de 0,0 a 0,3 V vs. ERH em eletrólito de $HClO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, assim como a varredura linear de 0,0 a 0,8 V vs. ERH a 1 mV s^{-1} verificando a atividade eletrocatalítica dos materiais frente à HOR e estabilidade, por meio de cronoamperometrias obtidas a 0,1 V vs. ERH. Para a HCOOHOR, o eletrodo foi submetido a voltametrias cíclicas de 0,0 a 1,2 V vs. ERH, com eletrólito de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo HCOOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com argônio, conduzidos a 5 mV s^{-1} .

Medidas em célula unitária H_2/O_2 foram conduzidas com membrana trocadora de prótons, empregando-se os materiais catódicos 1 wt.% Fe-N-C (1:27) fen_BP 1050 e 1 wt.% Pt/Fe-N-C (1:27) fen_BP 1050. Empregou-se o arranjo convencional dos eletrodos (MEA - *Membrane Electrode Assembly*), com uma membrana de Nafion[®] 115 como eletrólito. O eletrocatalisador foi depositado por meio de uma dispersão em álcool isopropílico em uma camada difusora (tecido de carbono ou GDL - *Gas Diffusion Layer*), contendo 15 wt.% de PTFE (politetrafluoroetileno – teflon), sendo que no ânodo utilizou-se 20 wt.% Pt/C E-tek, com 35 wt.% de ionômero de Nafion[®]. Utilizou-se a razão mássica Nafion[®]/eletrocatalisador de 1,0 assim como as condições operacionais da célula, de pressão e temperatura de 2/2 atm – 80°C. Testes de durabilidade foram conduzidos em condições potencioestáticas durante 50 h a 500 mV, e registrou-se também o controle potencioestático a 500 mV por meio da operação descontínua da célula operando em intervalos de 8 h, intercalando com regime de OCP (*Open Circuit Potential*).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Investigação dos efeitos que influenciam na atividade eletrocatalítica de materiais tipo Fe-N-C para a ORR

4.1.1 Razão N/Fe

Todos os materiais discutidos nessa seção foram preparados sob as mesmas condições de síntese, ou seja, utilizando a 1,10-fenantrolina como precursora de nitrogênio, o carbono Black Pearls como suporte e a temperatura de pirólise em 1050 °C em atmosfera de argônio, a fim de se isolar a variável razão N/Fe de interesse, conforme mostrado na Tabela 1. Segundo a literatura, a estrutura mais ativa para a ORR após o tratamento térmico é do tipo Fe-N₄, com o ferro coordenado por quatro átomos de nitrogênio³⁵⁻³⁷, sendo o complexo mais estável em solução o [Fe(fen)₃]²⁺ capaz de originar tal tipo de estrutura. Isso porque o ligante nitrogenado é bidentado e capaz de coordenar em dois pontos de coordenação com o ferro por molécula de 1,10-fenantrolina, saturando o íon metálico em seis pontos de coordenação e formando um complexo de geometria octaédrica, que após ser pirolisado sobre o suporte de carbono é capaz de formar sítios “tipo porfirínicos” planares^{38,39}. Variando-se a razão N/Fe, foi possível povoar o suporte de carbono com diferentes razões de complexo, relativo ao percentual metálico na matriz.

Tabela 1 – Percentuais mássicos dos átomos de ferro, nitrogênio e carbono para os materiais preparados quanto ao estudo do efeito da razão N/Fe.

Nome do eletrocatalisador	Fe wt. %	N wt. %	C wt. %	Razão molar N/Fe
C BP 1050	-	-	100,00	-
Fe@C BP 1050	2,0	-	98,0	-
N-C fen_BP 1050	-	6,8	93,2	-
0,5 wt.% Fe-N-C (1:27)	0,5	3,5	95,5	27
1 wt.% Fe-N-C (1:4)	1,0	1,0	98,0	4
1 wt.% Fe-N-C (1:6)	1,0	1,5	97,5	6
1 wt.% Fe-N-C (1:12)	1,0	3,0	96,0	12
1 wt.% Fe-N-C (1:27)	1,0	6,6	92,4	27

5 wt.% Fe-N-C (1:4)	5,0	5,0	90,0	4
5 wt.% Fe-N-C (1:6)	5,0	7,5	87,5	6
10 wt.% Fe-N-C (1:4)	9,9	9,9	81,0	4

Fonte: Autoria própria.

A formação do complexo $[\text{Fe}(\text{fen})_3]^{2+}$ vermelho tijolo em solvente alcoólico (Etanol) foi corroborada por UV-Vis (Figura S1), para os materiais contendo Fe-N listados na Tabela 1, os espectros mostram duas bandas principais, a primeira em 300 nm relacionada a transição de maior energia entre os orbitais $\pi \rightarrow \pi^*$ da molécula de 1,10-fenantrolina que formam o complexo metálico^{40,41}, e a segunda banda em 510 nm refere-se a transferência de carga metal-ligante característica deste complexo. Nota-se que para o mesmo percentual metálico tem-se a absorbância da banda característica crescente com relação ao excesso de N, evidenciado tanto para 1 wt.% como pra 5 wt.%. A Tabela S1 apresenta a quantificação do complexo com relação a absorbância da banda característica e o coeficiente de absortividade molar do complexo ($\epsilon_{510\text{nm}} = 11900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), em que a concentração do complexo de interesse aumenta gradativamente conforme o excesso de N (aumento da razão N/Fe) e para os materiais sintetizados com >5 wt.% Fe, menos que 20% do ferro adicionado como precursor metálico na síntese forma a estrutura coordenada pré-tratamento térmico, diferentemente para 1% que mais de 60% do ferro inicial contribuiu para a formação da estrutura coordenada. Outro ponto importante a se mencionar aqui é a formação de um segundo tipo de estrutura coordenada, um sólido insolúvel em meio alcoólico e solúvel em água, presente nos materiais com >5 wt.% Fe, que refere-se a formação de complexo mononuclear com um oxigênio em ponte⁴²: $[(\text{fen})_2\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}(\text{fen})_2](\text{NO}_3)_2$, o mesmo forma uma suspensão no meio reacional e que foi decantado para a análise de UV/Vis.

A Figura 3a mostra os difratogramas de Raios X obtidos para os materiais listados na Tabela 1 com conteúdo de ferro de até 1 wt.%. Nota-se que todos os materiais apresentam os picos em 25 e 44° oriundos da reflexão do plano (002) típico de domínios grafiticos nanométricos de materiais a base de carbono dopados com N amorfo, que se forma após tratamento térmico em altas temperatura⁴³. Dentre os materiais correlatos (brancos), ou seja: C BP 1050,

Fe@C BP 1050 e N-C fen-BP 1050, não foram verificados outros tipos de estruturas cristalinas, assim como para os materiais com até 1 wt. % Fe contendo 1,10-fenantrolina em excesso (Tabela 1): 0,5 wt.% Fe-N-C (1:27), 1 wt.% Fe-N-C (1:12) e 1 wt.% Fe-N-C (1:27), em que se tem apenas o perfil amorfo. Como a resposta da técnica é decorrente ao material como um todo, as proporções mássicas com até 1 wt. % de metal não foram suficientes para se observar estruturas secundárias contendo ferro pronunciáveis e com picos bem definidos. Para os materiais 1 wt.% Fe-N-C (1:4) e 1 wt.% Fe-N-C (1:6) em que a 1,10-fenantrolina não encontra-se em excesso pode-se observar um pico sutil em $2\theta = 35,5^\circ$ referente ao Fe_2O_3 , assim como foi observado a presença de algumas nanopartículas nas imagens TEM para esses materiais (Figura 4a), diferentemente de quando o precursor de nitrogênio está em excesso, que se observa apenas aglomerados de carbono, marcado pela ausência de nanopartículas metálicas nas imagens TEM da Figura 4a.

Para os materiais investigados com maior teor metálico, de 5 a 10 wt. %, outras estruturas cristalinas, presentes em quantidades significativamente maiores que para 1 wt.% Fe, decorrentes da combinação entre átomos de ferro, carbono, nitrogênio e são evidenciadas nos difratogramas apresentados na Figura 3b. Para o material 5 wt.% Fe-N-C (1:4), os picos de reflexão foram atribuídos ao óxido de ferro (Fe_3O_4), nitreto de ferro (Fe_xN), ferro metálico e, ao aumentar-se o teor de nitrogênio (5 wt.% Fe-N-C (1:6)) a fase cristalina predominante foi de Fe_xN , contendo também ferro metálico e carbeto de ferro (Fe_3C) mas em extensão menor. Por outro lado, o material 10 wt.% Fe-N-C (1:4) apresenta picos atribuídos majoritariamente a espécies formadas pela interação Fe-Fe como o ferro metálico e o Fe_3O_4 . As imagens de TEM para estes materiais, que corroboram com o observado no XRD, são apresentadas na Figura 4b e exibem aglomerados metálicos distribuídos aleatoriamente sobre o suporte de carbono, que evoluem para nanopartículas e que se apresentam em extensão muito maior que para os materiais com 1 wt.% Fe.

Figura 3 – Difratogramas de Raios X dos materiais listados na Tabela 1 divididos em duas séries: **(a)** com conteúdo de Fe de até 1 wt.% Fe e **(b)** acima de 5 wt.% Fe.

Fonte: Autoria própria.

Figura 4 – Imagens TEM para os materiais listados na Tabela 1, obtidas com o microscópio JEOL (IQSC - USP), separadas em: **(a)** com conteúdo de Fe de até 1 wt. % Fe e **(b)** acima de 5 wt.% Fe.

Fonte: Autoria própria.

Maiores razões N/Fe favorecem a formação de sítios do tipo Fe-N₄ (amorfo), evidenciado pela redução de aglomeração e formação de nanoestruturas metálicas na etapa de pirólise, formando sítios do tipo SAC⁴⁴ conforme salientado nas imagens STEM-HAADF para o material 1 wt.% Fe-N-C (1:27) em alta resolução na Figura 5. Nota-se que a barra de escala de 5 nm indica que cada ponto luminoso em contraste com o carbono do substrato (menos brilhante) está em escala atômica, em que os átomos metálicos apresentam-se atômicamente dispersos, o que é necessário para a alta atividade eletrocatalítica frente à ORR, este efeito, que é decorrente também do suporte de carbono, será discutido mais adiante neste trabalho.

Figura 5 – Imagens STEM-HAADF de alta resolução, obtidas com o microscópio Titan, para o eletrocatalisador 1 wt.% Fe-N-C (1:27) fen_BP 1050 (9 meses após a síntese, discutido na seção 4.1.6). As circunferências vermelhas indicam alguns dos átomos de ferro presentes na amostra.

Fonte: Colaboração do Dr. Edson Roberto Leite e Dr. Flavio Leandro de Souza da unidade de microscopia eletrônica do LNNano, CNPEM – Campinas.

No que diz respeito a atividade eletrocatalítica frente à ORR dos materiais discutidos até então, pode-se observar por meio das curvas de polarização apresentadas na Figura 6, que somente os materiais compostos por Fe-N-C apresentam atividade eletrocatalítica pronunciável. Os compósitos de carbono e de ferro encapsulado por carbono apresentam-se como espécies de baixa atividade²⁶, já o carbono dopado com nitrogênio apresenta potencial de onset (E_{onset}) maior que o carbono puro. Os menores sobrepotenciais são alcançados para os materiais que apresentam baixo teor de ferro (Figura 6a), este fato é evidenciado principalmente para aqueles que apresentam nitrogênio em excesso. A ordem de atividade para a ORR segue a tendência de aumento da razão N/Fe, ou seja: 1 wt.% Fe-N-C (1:4) < 1 wt.% Fe-N-C (1:6) < 1 wt.% Fe-N-C (1:12) < 0,5

wt.% Fe-N-C (1:27) < 1 wt.% Fe-N-C (1:27), como para a série com maior teor de ferro metálico (Figura 6b): 10 wt.% Fe-N-C (1:4) < 5 wt.% Fe-N-C (1:4) < 5 wt.% Fe-N-C (1:6), fato que está associado com o limite de dispersão do suporte de carbono somado ao efeito de deslocamento de equilíbrio químico para a formação de $[\text{Fe}(\text{fen})_3]^{2+}$ em solução. O que desfavorece a formação de sítios Fe-N_4 e favorece a formação de nanopartículas metálicas que apresentam a maior parte dos átomos de ferro no *bulk* dessas partículas (inativos).

Figura 6 – Curvas de polarização com relação ao balanço N/Fe (materiais listados na Tabela 1), obtidas a 5 mV s^{-1} com eletrólito de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com O_2 e velocidade angular de rotação de 1600 rpm. Em (a) com conteúdo de Fe de até 1 wt. % Fe e (b) acima de 5 wt.% Fe.

Fonte: Autoria própria.

Considerando os parâmetros eletrocatalíticos obtidos das curvas de polarização: potencial de meia onda ($E_{1/2}$), número de elétrons (proporcional a corrente limite difusional tomando como base a transferência de 4 elétrons para o eletrocatalisador 20 wt.% Pt/C E-tek) e o parâmetro pré-tratamento térmico investigado nessa seção, a Figura 7 foi construída a fim de sumarizar as tendências dos materiais em estudo. Fica claro conforme evidenciado pelas técnicas de caracterização TEM e XRD, que a minimização da formação de estruturas secundárias (que não as tipo SAC) o que ocorre para quando a razão N/Fe é alta (Grupo II – Figura 7), é essencial para uma alta atividade frente à ORR, diferentemente do Grupo I, que contempla os materiais formados com alto teor metálico e baixa razão N/Fe, o que reflete diretamente nos potenciais de meia onda e número de elétrons envolvidos na eletrocatalise da ORR. Comparando ainda o teor metálico de 0,5 wt.% vs. 1 wt.%, materiais que estão sob a mesma razão N/Fe (1:27), este último se mostrou ainda mais satisfatório para eletrocatalisar a reação, com atividade próxima à 20 wt.% Pt/C E-tek, sendo considerado a proporção ideal de estruturas ativas formadas e comportadas sobre o suporte de carbono, sem a formação de aglomerados.

Figura 7 – Gráfico tridimensional resumindo os parâmetros eletrocatalíticos número de elétrons e potencial de meia-onda com a razão N/Fe.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.2 Percentual do átomo metálico central

Para esta etapa do trabalho, o intuito foi investigar o teor de ferro metálico variando apenas a massa do precursor nitrato de ferro (III) durante a síntese dos eletrocatalisadores, em percentuais mássicos menores que 5 wt.%, elucidando com maior sensibilidade a atividade dos materiais próximo do ótimo definido anteriormente como 1 wt.%. Para isso o teor de nitrogênio com relação ao carbono foi fixado, tomando como referência o material que apresentou maior atividade eletrocatalítica frente a ORR quanto a otimização da razão N/Fe (1 wt.% Fe-N-C (1:27)), sendo sintetizados os materiais apresentados na Tabela 2. Mesmo alterando somente uma variável teor de ferro, as variáveis dependentes também são afetadas, portanto a razão N/Fe diminui a medida que o percentual de ferro se distancia para maior teor metálico, e aumenta para 0,5 wt.% (1:54), representando sempre a molécula de 1,10-fenantrolina em excesso, exceto para 4 wt.% Fe, que representa a proporção equimolar de 1 átomo de Fe para 3 moléculas de 1,10-fenantrolina.

Tabela 2 – Percentuais mássicos do sistema Fe-N-C e razões molares entre N/Fe no estudo quanto a variação do teor metálico dos eletrocatalisadores mantendo a quantidade de nitrogênio e carbono no sistema.

Nome do eletrocatalisador	Fe wt.%	N wt.%	C wt.%	Razão molar N/Fe
0,5 wt.% Fe-N-C (1:54)	0,5	6,8	92,7	54
1 wt.% Fe-N-C (1:27)	1,0	6,6	92,4	27
2 wt.% Fe-N-C (1:12)	2,0	6,1	91,9	12
2,5 wt.% Fe-N-C (1:10)	2,5	5,8	91,7	10
4 wt.% Fe-N-C (1:6)	4,0	5,1	90,9	6

Fonte: Autoria própria.

As curvas de polarização para os materiais listados na Tabela 2 são apresentadas na Figura 8. A maior atividade frente a RRO foi alcançada para o material com 1 wt.%, seguido por 0,5 wt, mesmo para uma razão N/Fe muito elevada para o 0,5 wt.%, conforme apresentado no gráfico inserido, considerando a densidade de corrente a 0,75 V. Isso mostra que quantidade de ferro abaixo de 1 wt.% forma um número menor de sítios tipo Fe-N₄ e, acima de 1 wt.%, há muito

provavelmente a formação de nanopartículas metálicas decorrentes dos fenômenos de aglomeração e crescimento das partículas usando o sítio Fe-N₄ como núcleo de crescimento durante a etapa de tratamento térmico, bloqueando sítios ativos e promovendo a queda da atividade global frente a ORR.

Figura 8 – Curvas de polarização com relação a variação da carga metálica (materiais listados na Tabela 2), obtidas a 5 mV s^{-1} com eletrólito de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com O_2 e velocidade angular de rotação de 1600 rpm.

Fonte: Autoria própria.

4.1.3 Dopagem com Nitrogênio utilizando uma molécula de outra natureza

Para esta etapa do trabalho, as variáveis que foram mantidas constantes foram: o percentual de ferro metálico de 1 wt.%, o suporte de carbono Black Pearls a temperatura e atmosferas de tratamento térmico (1050°C em argônio), porém foi colocado em cheque uma segunda molécula precursora de nitrogênio, o imidazol (fórmula química estrutural apresentada na Tabela S2). Cada molécula de 1,10-fenantrolina (ligante bidentado) contribui com 2 nitrogênios na coordenação direta a 1 átomo de ferro no anel heterocíclico com 6 membros, enquanto que o imidazol (ligante monodentado) coordena com o nitrogênio em

apenas 1 ponto de coordenação com o átomo metálico por molécula precursora de nitrogênio⁴⁵. As curvas de polarização para os materiais listados nessa seção, presentes na Tabela 3, são apresentadas na Figura 9, em que o aumento da carga de N com a molécula de imidazol promove maior razão N/Fe, impulsionando um acréscimo de potencial de meia-onda para a ORR (comparando as razões molares 1:27 e 1:68), reflexo do maior número de sítios Fe-N₄ formados, porém de maneira menos eficiente que para a 1,10-fenantrolina. Provavelmente, este procedimento resulta na incorporação do complexo [Fe(fen)₃]²⁺ na matriz de carbono, seguido pela formação de sítios Fe-N₄ *Single Atom*, permitindo maior dispersão do ferro metálico no carbono.

O material imi_BP (1:27) apresenta, nas voltametrias em argônio e eletrólito ácido (Figura 13) o par de picos redox em 0,64 V, associado ao sistema Fe³⁺/Fe²⁺, em que o ferro apresenta-se em ambiente de coordenação semelhante ao Fe₃O₄ (não pronunciada no difratograma de XRD apresentado na Figura 10), sendo que esta espécie é reversivelmente reduzida a FeO de 0,44 a 0,24 V, porém esta redução é acompanhada por uma perda de ferro no eletrodo devido à alta solubilidade da espécie Fe²⁺ em solução ácida. A persistência desses picos após os 10 ciclos voltamétricos pode estar associada a proteção da espécie, do eletrólito⁴⁶, sendo que estas apresentam-se recobertas por carbono e a ciclagem não fora suficiente para se observar a eletrodissolução, bloqueando sítios altamente ativos para a ORR, vide a atividade para a reação (Figura 9).

Para o híbrido contendo ambas as moléculas precursoras, o imidazol foi adicionado como excesso nas proporções de síntese do eletrocatalisador 1 wt.% Fe-N-C (1:27) fen_BP 1050 com 1,10-fenantrolina, originando o material rotulado como 1 wt.% Fe-N-C (1:54) fen+imi_BP 1050, ou seja, com o dobro de N por Fe do material cravado como mais ativo até então. A presença de ambos os precursores resulta no material com maior atividade frente a ORR até então, o que mostra que a dopagem do carbono com nitrogênio também é um fator importante adicionalmente a dispersão favorecida pela 1,10-fenantrolina, corroborando com o mecanismo de formação de Fe-N₄ que consiste na migração de átomos de Fe para sítios contendo N-terminais⁴³ (consequência da maior dopagem com N com o imidazol), em que se tem maior estabilização dos átomos metálicos em sítios de baixa energia.

Tabela 3 – Percentuais mássicos do sistema Fe-N-C e razões molares entre N/Fe no estudo quanto grau de dopagem com nitrogênio.

Nome do electrocatalisador	Fe wt. %	N wt. %	C wt. %	Razão molar N/Fe
1 wt. % Fe-N-C (1:27) imi_BP 1050	1,0	6,6	92,4	27
1 wt. % Fe-N-C (1:68) imi_BP 1050	1,0	17,0	82,0	68
1 wt. % Fe-N-C (1:54) fen+imi_BP 1050	1,0	14,0	85,0	54

Fonte: Autoria própria.

Figura 9 – Curvas de polarização dos materiais com relação ao grau de dopagem com nitrogênio (Tabela 3), obtidas a 5 mV s^{-1} com eletrólito de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com O_2 e velocidade angular de rotação de 1600 rpm.

Fonte: Autoria própria.

4.1.4 Área do suporte de carbono

Para investigar o efeito da área do suporte de carbono e o papel desempenhado na estrutura-atividade dos materiais frente a ORR utilizou-se além do carbono Black Pearls conforme já fixado, o carbono Vulcan como comparativo.

O primeiro ponto a se destacar são os valores de área superficiais de cada suporte, evidenciado na Tabela S3, em que os precursores carbono Vulcan e Black Pearls apresentam valores de 200 e 1300 m² g⁻¹, respectivamente. Consequentemente, as áreas dos eletrocatalisadores suportados em ambos carbonos (Tabela 4), seguem a mesma tendência nos valores de área superficial em relação ao carbono puro, porém com ligeira diminuição observado para o Black Pearls, devido ao processo de grafitização, coalescência das partículas e colapso dos poros⁴⁷. Adicionalmente um tratamento térmico após o tratamento padrão em argônio, em atmosfera de amônia a 950 °C por 1 h foi feito a fim de aumentar a dopagem do carbono suporte além do excesso de nitrogênio que não atua na coordenação dos átomos de ferro metálico e que são inseridos na matriz do carbono como é evidenciado pela formação de estruturas com nitrogênios grafíticos, piridínicos e pirrólicos⁴⁸.

Tabela 4 – Percentuais mássicos do sistema Fe-N-C e razões molares entre N/Fe no estudo quanto ao precursor de carbono (Vulcan vs. Black Pearls).

Nome do eletrocatalisador	Fe wt.%	N wt.%	C wt.%	Razão molar N/Fe
1 wt.% Fe-N-C (1:27) fen_BP 1050	1,0	6,6	92,4	27
1 wt.% Fe-N-C (1:27) fen_CV 1050/NH ₃	1,0	>6,6	92,4	>27
1 wt.% Fe-N-C (1:27) fen_CV 1050	1,0	6,6	92,4	27

Fonte: Autoria própria.

A Figura 10 apresenta os difratogramas de Raios X dos materiais relacionados a Tabela 4. Nota-se que além dos domínios grafíticos originários do carbono suporte, o material sintetizado com 1,10-fenantrolina e Vulcan apresentou estruturas secundárias além do perfil dos domínios grafíticos, formando majoritariamente nitreto de ferro, marcado pelos picos $2\theta = 43,5$ e $50,6^\circ$ (inativo para a ORR²⁶, assim como traços de ferro metálico e Fe₂O₃, marcado pelos picos em $2\theta = 30,1$ e $35,5^\circ$ explicado por um processo de grafitização catalisado por ferro metálico em altas temperaturas (referente ao tratamento térmico)¹⁰. Vale ressaltar que estas estruturas poderiam estar relacionadas com a atividade eletrocatalítica para a reação alvo, conforme já mencionado pela literatura^{9,49-51}. A estrutura formada por átomos metálicos diretamente coordenados com os

nitrogênios da matriz de carbono Fe-N_x será investigada mais adiante, já que a técnica de DRX não permite identificar este tipo de estrutura, uma vez que esta não é cristalina. A não existência de tal pico reflete a ocorrência do metal em estrutura amorfa, observado para os eletrocatalisadores sintetizados com o carbono Black Pearls como precursor de carbono.

Figura 10 – Difratogramas de XRD obtidos para os materiais listados na Tabela 4, em que a variante foi o precursor de carbono.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 11 mostra as imagens de TEM com mapeamento elemental por EDS utilizando-se o mesmo precursor de nitrogênio 1,10-fenantrolina, razão N/Fe 1:27, dos materiais 1 wt.% Fe-N-C (1:27) fen_CV 1050 vs. 1 wt.% Fe-N-C (1:27) fen_BP 1050, evidenciando apenas a variável precursor de carbono. Para o material suportado em carbono Vulcan, observam-se aglomerados de átomos de ferro metálico (manchas vermelhas intensas), juntamente com a presença de oxigênio (pontos agregados no mapeamento azul) o que sugere a presença de nanopartículas de óxido de ferro de maneira mais evidente que nos difratogramas apresentados, decorrente da formação de nanopartículas de ferro metálico após o tratamento em atmosfera inerte e que sofrem oxidação ao contato com oxigênio do ar. Já para o material resultante da síntese com carbono Black Pearls observa-

se uma distribuição efetiva dos átomos de ferro e ausência de aglomerados atômicos, sua elevada área superficial torna efetiva a dispersão de átomos de ferro, impedindo a formação de aglomerados de ferro metálico. O mapeamento atômico de nitrogênio acompanha o mapeamento do átomo metálico e do carbono, o que evidencia indiretamente a formação de estruturas Fe-N_x, *Single Atom*.

Figura 11 – Imagens TEM com mapeamento elemental (dos átomos: Fe, C, N e O) por EDS, de alta resolução, obtidas para os materiais 1 wt.% Fe-N-C (1:27) fen_X 1050, com X = (a) carbono Vulcan (VC) ou (b) Black Pearls (BP). A primeira imagem é apresentada sem o mapeamento e a segunda diz respeito a mesma com sobreposição do mapeamento atômico do Fe.

Fonte: Colaboração Dr. Nelson Galilote e com o Prof. Dr. Richard Tilley e o Dr. Richard Webster da unidade de microscopia eletrônica da University of New South Wales – Sydney/Australia.

A Figura 12 apresenta as curvas oriundas da transformada de Fourier (FT) das oscilações EXAFS, obtidas na borda K do ferro, para os eletrocatalisadores suportados em carbono Vulcan, comparando-se o efeito da 1,10-fenantrolina com tratamento somente em Ar vs. 1,10-fenantrolina com tratamento adicional em NH_3 (as curvas de FT obtidas para as amostras de referência foram incluídas para comparação). A curva em verde escuro compete ao material com tratamento somente em Ar, apresenta um pico em 1,5 Å, relativo à coordenação de Fe com átomos de número atômico menor, como nitrogênio ou oxigênio, englobando espécies como nitreto metálico e coordenação Fe-N relacionados a sítios Fe-N_x . Adicionalmente, é evidente a presença de um pico próximo de 2,65 Å, evidenciando a existência da coordenação Fe-O-Fe, ou seja, a presença do óxido de ferro. Este resultado é consistente com os obtidos por XRD (Figura 10), que mostram a presença de óxido de ferro para o material sintetizado com carbono Vulcan. Ao se submeter o mesmo material a um posterior tratamento com amônia (curva em azul escuro), nota-se o surgimento de um “ombro” em aproximadamente 2,1 Å, o que é associado à coordenação Fe-Fe; ou seja, ocorre a formação de nanopartículas de ferro, o que é indesejável, uma vez que, além de serem inativas para a ORR, são instáveis em eletrólito ácido.

Figura 12 – Transformadas de Fourier (FT) para as oscilações EXAFS ponderadas com peso k^2 na borda K Fe (7112 eV) para os materiais sintetizados com fen_CV, e após tratamento em NH_3 por 1 h a 950 °C.

Fonte: Colaboração com o Dr. Nelson Galiote.

A Figura 13 apresenta a comparação das voltametrias cíclicas obtidas em eletrólito H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com argônio, para os eletrocatalisadores centrais dessa seção. O perfil eletroquímico observado nas voltametrias reflete a alta capacidade de acúmulo de carga, destacada para os suportados em Black Pearls, devido principalmente aos elevados valores de área superficial no eletrodo, reflexo do que foi observado por BET (Tabela S3). Nota-se que para os materiais com 1,10-fenantrolina os ombros em $0,64 \text{ V}$ associados ao pico redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, em que o ferro se apresenta em ambiente de coordenação semelhante ao Fe_3O_4 são muito menos pronunciados, reflexo de os átomos de ferro estarem presentes em estrutura fortemente estável, que não apresenta picos no voltamograma.

Figura 13 – Correntes capacitivas obtidas para os materiais listados na Tabela 4, durante o experimento de voltametria cíclica em eletrólito de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com argônio, a 50 mV s^{-1} .

Fonte: Autoria própria.

Com o objetivo de averiguar a atividade eletrocatalítica frente à ORR, curvas de polarização em estado estacionário foram obtidas a 1600 rpm em eletrólito H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com O_2 . A Figura 14 mostra as curvas obtidas para os eletrocatalisadores listados na Tabela 4, nota-se que os materiais

preparados com o mesmo precursor de nitrogênio (1,10-fenantrolina) e diferentes suportes de carbono (Vulcan vs. Black Pearls) apresentaram uma diferença extremamente crítica na ativação da reação, tornando-se evidente que o eletrocatalisador suportado em Black Pearls (curva em vermelho) resultou numa maior dispersão e formação majoritária da estrutura altamente ativa: ferro atômico coordenado na matriz grafítica, conforme já discutido, sem a formação de estruturas secundárias menos ativas (micrografias apresentadas nas Figuras 5 e 11b), propiciando um alto número de sítios ativos Fe-N₄ expostos ao eletrólito para catalisar a reação, alcançando valor de corrente limite difusional relativo a transferência de 4 elétrons e potencial de meia onda 55 mV deslocado negativamente da 20 wt.% Pt/C E-tek.

Embora haja a formação de nanopartículas de ferro, como mostrado por EXAFS, a nitretação com amônia resultou em um aumento do potencial de onset, aproximando do fenantrolina_BP, favorecendo a definição das regiões de controle cinético e difusional para a ORR, relacionado ao aumento de estruturas que envolvem a coordenação Fe-N como aumento de sítios Fe-N₄, corroborando com o mecanismo de migração do ferro até o sítio nitrogênio-carbono (nitrogênio terminal, como N₄) para a ancoragem. A acomodação do complexo [Fe(fen)₃]²⁺ contendo o ferro e o nitrogênio já em interação demonstra ter forte relação com a área superficial do suporte de carbono na formação de sítios altamente ativos para a reação, como demonstrado pela formação de estruturas secundárias para o material suportado em Vulcan¹⁰.

Figura 14 – Curvas de polarização obtidas em estado quase estacionário com relação ao efeito do suporte de carbono (materiais listados na Tabela 4), obtidas a 5 mV s^{-1} com eletrólito de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com O_2 e velocidade angular de rotação de 1600 rpm.

Fonte: Autoria própria.

4.1.5 Temperatura de Tratamento Térmico

A temperatura de tratamento térmico ou pirólise, a qual os materiais foram submetidos, em atmosfera de argônio, foi variada na extensão de 500 a 1200 °C, ou seja, sintetizou-se os materiais nas temperaturas de 500, 700, 1050 e 1200 °C, com as proporções de síntese do material nas proporções ideais de alta atividade e estrutura já demonstrados, ou seja: 1 wt.% Fe-N-C (1:27) fen_BP. As correntes capacitivas obtidas para esses materiais (Figura S2) mostram valores muito próximos entre 700 e 1050 °C, sendo o dobro que para as temperaturas extremas de 500 e 1200 °C, nesta última, ainda verificou-se o pico redox referente ao par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ conforme já mencionado nos voltamogramas em argônio anteriormente, característico de estrutura contendo o ferro metálico encapsulado por carbono, decorrente da aglomeração metálica, devido ao tratamento térmico em

temperatura muito elevada. Na curva termogravimétrica do branco (Figura S3), ou seja, do pó 1 wt.% Fe-N-C (1:27) fen_BP junto das combinações de síntese que o compõe, foi realizada a varredura térmica a partir da temperatura ambiente até 1200 °C, mostrando que a 1,10-fenantrolina pura é totalmente decomposta após 210 °C, é possível que ocorra a fusão de parte da 1,10-fenantrolina no carbono, ocorrendo a dopagem com nitrogênio, com imediata ou posterior migração do ferro para os sítios formados ("N₄-C"). Os extremos 1200 °C e 500 °C apresentaram baixa atividade para a ORR (Figura 15), na temperatura de 500 °C, a baixa atividade pode ser reflexo do inferior número de sítios Fe-N₄ formados durante o processo de pirólise. A atividade inicial resultante do tratamento a 700 e 1050 °C é extremamente próxima, representando o máximo de atividade obtida para a reação, reflexo também da alta capacitância obtida nessas temperaturas de tratamento, que refletem uma alta área de carbono, necessária para exposição de sítios Fe-N₄ ao eletrólito.

Figura 15 – Curvas de polarização com relação ao efeito do tratamento térmico em atmosfera de argônio em diferentes temperaturas (500, 700, 1050 e 1200 °C). Obtidas a 5 mV s⁻¹ com eletrólito de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ saturado com O₂ e velocidade angular de rotação de 1600 rpm.

Fonte: Autoria própria.

4.1.6 Tempo de Prateleira (*Shelf-Life*)

Como os eletrocatalisadores sintetizados a 700 e a 1050 °C apresentaram as maiores atividades para a ORR, como mostrado no tópico precedente, suas atividades para a ORR foram estudadas em função do tempo em que os materiais foram armazenados no laboratório (*Shelf-life*), conforme as curvas de polarização dispostas na Figura 16. Nota-se uma queda considerável no potencial de meia-onda da ORR para o material sintetizado a 700 °C meses após a síntese (Figura 16a). Contrariamente, para o material que passou por tratamento a 1050 °C (Figura 16b), as curvas para a ORR foram altamente estáveis, mesmo após 9 meses nas condições de armazenamento. Isso indica que a estabilidade de armazenamento é fortemente dependente da temperatura de pirólise, a 1050 °C; neste caso, possivelmente, o maior grau de grafitização resultante da maior temperatura de tratamento térmico, leva à maior estabilidade do carbono e, assim, ficando menos susceptível à formação de grupos funcionais originados da oxidação pelo ar ambiente. (A eventual oxidação branda do carbono leva à diminuição da turnover frequency (TOF) dos sítios de Fe-N₄, diminuindo sua atividade para a ORR).

Figura 16 – Curvas de polarização registradas em diferentes tempos após a síntese dos materiais, obtidas a 5 mV s^{-1} com eletrólito de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com O_2 e velocidade angular de rotação de 1600 rpm . Para os eletrocatalisadores **(a)** 1 wt.% Fe-N-C (1:27) fen_BP 700 e **(b)** 1 wt.% Fe-N-C (1:27) fen_BP 1050.

Fonte: Autoria própria.

4.2 Estudo de estabilidade em testes eletroquímicos acelerados e reativação eletroquímica

Para o estudo da estabilidade dos eletrocatalisadores que se mostraram mais ativos para a ORR, realizou-se um protocolo de degradação acelerada, envolvendo 5.000 ciclos voltamétricos na região de médio potencial (0,6 a 0,9 V vs. ERH) na presença do gás reagente, englobando a região de regime misto: cinético e difusional. Os materiais que apresentaram atividade considerável para a reação, sumarizados no item 4.1.2 (Tabela 2) passaram pelo protocolo de estabilidade, sendo que as curvas de polarização mensurando a atividade frente à ORR indicam que a instabilidade independe da carga metálica (Figura S4), que sugere um mecanismo que não deve envolver o ferro na etapa importante^{52,53}. Realizando-se o mesmo protocolo porém com os materiais sintetizados nas temperaturas de tratamento de 700 e 1050 °C (Figura 17a) na mesma proporção ótima Fe:N de 1:27, percentual de ferro (1 wt.%), 1,10-fenantrolina e carbono Black Pearls como precursores de nitrogênio e carbono tem-se a mesma atividade inicial, bem como a mesma desativação, ou seja, a estabilidade eletroquímica dos materiais no protocolo de desativação utilizado nesse trabalho não depende da temperatura de pirólise, para a condição de síntese referente a estes materiais. Como o material tratado a 1050 °C apresentou ótima estabilidade de tempo de prateleira, após o protocolo de degradação eletroquímica e desativação por meio das ciclagens de potencial, o eletrodo foi submetido a um protocolo de reativação eletroquímica por meio de lentas ciclagens a baixos potenciais (em eletrólito neutro), promovendo a desoxigenação branda da superfície do carbono mediante redução eletroquímica. A curva tracejada em azul refere-se ao eletrodo desativado pós 5.000 ciclos, submetido a um protocolo de redução eletroquímica por meio de lentas ciclagens a baixos potenciais³¹, promovendo a desoxigenação branda da superfície do carbono. Nota-se que a curva tracejada em azul (Figura 17b) apresentou reativação para a ORR, regenerando o potencial de onset, porém a corrente limite difusional permaneceu inferior, o que sugere um bloqueio de área ativa no eletrocatalisador. Este fenômeno é a principal evidência da desativação química do material, principalmente devido a eletro-oxidação do carbono no domínio de potenciais em que a ORR ocorre, em que a presença de espécies reativas de oxigênio geradas, oxidam quimicamente o carbono.

Figura 17 – Curvas de polarização registradas em **(a)** antes e após o PDA comparando os eletrocatalisadores sintetizados em temperaturas de pirólise de 700 vs. 1050 °C, e em **(b)** O material 1 wt.% Fe-N-C (1:27) fen_BP 1050 após o protocolo de envelhecimento (5.000 ciclos) seguido de reativação eletroquímica (curva tracejada em azul). Obtidas a 5 mV s⁻¹ em eletrólito de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ saturado com O₂ e velocidade angular de rotação de 1600 rpm.

Fonte: Autoria própria.

4.3 Materiais Fe-N-C híbridos com Pt: Uma estratégia para diminuição do H₂O₂

4.3.1 Dopagem com baixas quantidades de 20 wt.% Pt/C E-tek

A investigação, nesse ponto do trabalho, refere-se à estabilização operacional do material tipo Fe-N-C utilizando um H₂O₂ *scavenger*. Os eletrocatalisadores que foram modificados com nanopartículas de platina na etapa de síntese (listados na Tabela 5) também foram analisados por XRD, sendo os apresentados na Figura 18, em que observam-se picos referentes a platina metálica para os materiais que a contém: 1 wt.% Pt/C BP 1050 e 1 wt.% Pt/Fe-N-C (1:27) fen_BP 1050, diferentemente dos materiais em estrutura amorfa (C BP 1050 e 1 wt.% Fe-N-C (1:27) fen_BP como comparativos). As imagens de TEM para o material Fe-N-C modificado com Pt (Figura 18b) apresentou nanopartículas de 4 a 8 nm, atribuídas a Pt metálica, pois o material Fe-N-C nestas condições não forma nanopartículas de ferro metálico. Outro detalhe importante é o contraste entre a fase do centro metálico (Pt) e a fase do carbono que encapsula a partícula.

Tabela 5 – Percentuais mássicos do sistema Pt/Fe-N-C quanto ao estudo relacionado a dopagem do material Fe-N-C com quantidades ínfimas de Pt.

Nome	Pt wt.%	Fe wt.%	N wt.%	C wt.%
C BP 1050	-	-	-	100,00
1 wt.% Pt/C	1,00	-	-	99,00
1 wt.% Fe-N-C (1:27) fen_BP 1050	-	1,00	6,60	92,40
1 wt.% Pt/Fe-N-C	0,998	0,997	6,270	91,735

Fonte: Autoria própria.

Figura 18 – (a) Difratogramas de Raios-X para os materiais relativos ao estudo da dopagem com platina nano diluída (Tabela 5) e **(b)** Imagens TEM para o material híbrido que contém platina diluída 1 wt.% Pt/Fe-N-C (1:27) fen_BP 1050.

Fonte: Autoria própria.

A adição de carga baixa de platina (1 wt.% Pt) no material Fe-N-C (Figura 19a) resultou na mesma atividade inicial para a ORR, mostrando o mesmo potencial de meia-onda (Figura 19b). Isso evidencia que a Pt não tem influência na atividade eletrocatalítica global (observa-se baixa atividade do material 1 wt.% Pt/C BP 1050 usado como comparativo “branco”). Porém, após o protocolo de degradação acelerada, nota-se uma perda de corrente limite difusional quatro vezes menor em relação ao Fe-N-C (Figura 19c – região de controle por transporte de massa), o que evidencia o efeito de estabilização.

Figura 19 – (a) Curvas de polarização seguindo o PDA, registradas a 5 mV s^{-1} em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ saturado por O_2 e velocidade angular de 1600 rpm, pós 2.000 e 5.000 ciclos para os materiais referentes a Tabela 2 e **(b)** Região de controle cinético (0,7 a 0,9 V vs. ERH) e **(c)** Região de controle por transporte de massa (0,05 a 0,7 V vs. ERH).

Fonte: Autoria própria.

Com o intuito de aumentar o entendimento de estabilização pontuado nesta seção, foram realizados experimentos investigativos quanto a atividade dos materiais listados na Tabela 5 para a reação de redução de peróxido (HPR – *Hydrogen Peroxide Reduction*) e oxidação do mesmo, em eletrólito contendo $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 (saturado com argônio) tanto antes do protocolo de degradação

(Figura 20a), como após os 5.000 ciclos de potencial para os materiais listados que contêm Pt. Nota-se que a atividade para a redução e oxidação da espécie reagente no meio (H_2O_2), é muito próxima para os materiais contendo sítio metálico, na ausência de metal a varredura expressa o mesmo perfil voltamétrico do suporte na ausência de H_2O_2 . Porém, submetendo os eletrodos ao estresse eletroquímico de 5.000 ciclos de potencial, os valores de corrente de oxidação e redução de peróxido de hidrogênio aumentaram significativamente nos eletrocatalisadores que contêm átomos de platina na sua composição.

Figura 20 – Voltamogramas cíclicos para a redução e oxidação de peróxido de hidrogênio obtidos a 5 mV s^{-1} em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e H_2O_2 5 mmol L^{-1} saturado por Ar e velocidade angular de 1600 rpm em (a) Voltamogramas para os materiais em questão pré-ciclagem e em (b) para o material 1 wt.% Pt/C BP 1050 pré (linha contínua) e pós 5.000 ciclos (tracejado) e em (c) para o material 1 wt.% Pt/Fe-N-C (1:27) fen_BP 1050 pré (linha contínua) e pós 5.000 ciclos (tracejado) conforme indicado.

Fonte: Autoria própria.

Para corroborar com o aumento de atividade para decomposição eletroquímica de H_2O_2 observado após o protocolo de degradação, os materiais contendo platina foram submetidos a um experimento de *CO-stripping* ilustrado na Figura 20, conforme sua atividade inicial para oxidação da molécula adsorvida em sítios de platina antes (Figura 20a e 20b) e pós 5.000 ciclos (Figura 20c e 20d). Tornando-se claro que os átomos de platina metálica presentes não estão prontamente disponíveis como sítio de adsorção da molécula de CO no material inicialmente, contudo, após o protocolo de degradação nota-se o aparecimento do pico de *stripping* oxidativo da molécula de CO, que pode ser explicado pela exposição de átomos de platina metálica revelados após a ciclagem de potencial. Sugerindo que as nanopartículas metálicas de Pt observadas na Figura 5 – imagem TEM, estão totalmente ou parcialmente encapsuladas ou recobertas por carbono (possivelmente grafítico). Desta maneira, os resultados sugerem que a medida que se processam os ciclos de potencial, as nanopartículas de platina presentes nos materiais que a contém, são expostas ao meio, tornando-se sítios ativos para adsorção e redução da molécula de O_2 reagente, o que pode ser confirmado pelo aumento de atividade após o protocolo de degradação frente a ORR para o material 1 wt.% Pt/C BP 1050 e a estabilização nas condições limites para o material 1 wt.% Pt/Fe-N-C (1:27) fen_BP 1050.

Figura 20 – Voltamogramas cíclicos referentes ao CO-stripping para os materiais que contém platina (Tabela 5), obtidos a 5 mV s^{-1} em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ saturado com Ar para 1 wt.% Pt/C BP 1050 e 1 wt.% Pt/Fe-N-C (1:27) fen_BP 1050 respectivamente, em (a) e (b) pré ciclagem e em (c) e (d) pós 5.000 ciclos. As curvas em linha preta contínua referem-se ao voltamograma obtido subsequente ao CO-stripping.

Fonte: Autoria própria.

Em um outro conjunto de experimentos, os eletrodos foram submetidos a ciclagens lentas de potencial (1 e 5 mV s^{-1}) totalizando 4 h , com exposição ao peróxido de hidrogênio presente no meio (5 mmol L^{-1}) evidenciando o efeito corrosivo ao carbono frente ao período de exposição. O comportamento eletroquímico foi evidenciado em voltametrias com eletrólito saturado com argônio e oxigênio (Figura S5), sendo que todos os eletrocatalisadores listados na Tabela 5 apresentaram a atenuação dos ombros relacionados a reversibilidade de grupos oxigenados no carbono, após exposição ao peróxido, neste caso: grupos quinona (forma oxidada) e hidroquinona (forma reduzida); com ombros característicos no potencial de $0,6 \text{ V vs. ERH}$, pontuando a funcionalização do carbono com grupos oxigenados. Nota-se, também, que, enquanto o material que contém ferro desativa pós exposição ao peróxido, os eletrocatalisadores que contém platina em

sua composição ativam, como é evidenciado com maior intensidade para o 1 wt.% Pt/C BP 1050 vs. 1 wt.% Pt/Fe-N-C (1:12) fen_BP 1050. Este experimento evidencia o fato da corrosão do suporte (perda da atividade para 1 wt% Fe-N-C) ser contrabalanceada pela exposição de platina, que é altamente ativa para catalisar a ORR, sendo explicado o efeito de “aparente” estabilidade na atividade global do eletrocatalisador híbrido, também verificado via experimentos em célula unitária (Figura S6), com estabilidade operacional de 50 h em controle potencioestático a 500 mV (Figura S6a) e operando de maneira descontínua por 8 h com intervalos de 5 h em circuito aberto (Figura S6b) investigados efeitos de reativação, sendo verificado uma tendência de estabilidade nos últimos *steps* temporais utilizando o material 1 wt.% Pt/Fe-N-C (1:12) fen_BP 1050 como cátodo.

Adicionalmente, foram realizadas medidas de microscopia STEM-HAADF para o material 1 wt.% Pt/Fe-N-C (1:12) fen_BP 1050, conforme apresentado na Figura 21. Curiosamente, os resultados de EDS mostram que os átomos (pontos brilhantes sub-nanométricos) referem-se à platina (as imagens obtidas para o material que contém apenas estruturas Fe-N-C (Figura 5), mostram menor contraste dos pontos, uma vez que ferro possui menor número atômico). A formação dos *single atoms* de platina pode ser explicada por um mecanismo de pulverização de óxido de platina (volátil em alta temperatura), devido à inevitável entrada de traços de oxigênio (oriundo do ar ambiente) no tubo de quartzo, durante a pirólise. Estes óxidos de platina migram até os sítios de N-C (locais com menor energia) e se depositam, com a subsequente redução pelo carbono (alta temperatura) para Pt metálica⁵⁴.

Figura 21 - Imagens STEM-HAADF de alta resolução, obtidas com o microscópio Titan (LNNano, CNPEM), para o eletrocatalisador 1 wt.% Pt/Fe-N-C (1:27) fen_BP 1050.

Fonte: Medidas realizadas na unidade de microscopia eletrônica do LNNano, CNPEM – Campinas.

4.3.2 Dopagem com Pt-N-C

Nesta parte do trabalho, fez-se a investigação de eletrocatalisadores de Pt-N-C, com duas diferentes estruturas: (i) *single atom* de platina (1 wt.% de Pt) e (ii) sub-nano clusters de platina (4 wt.%), como potenciais H₂O₂ *scavengers*, para a estabilização de sítios Fe-N-C durante a ORR. A atividade dos materiais relatados aqui foi também investigada para outras reações, como: *Hydrogen Oxidation Reacton* (HOR), *Formic Acid Oxidation Reaction* (HCOOHOR), oxidação de CO (*CO Stripping*), *Hydrogen Peroxide Reduction* (HPR) e ORR como *probes*. Isto porque, em adição às caracterizações por XRD e TEM, estas sondas eletroquímicas permitem a comprovação indireta da presença de single atoms ou sub-nano clusters de platina nos matéria Pt-N-C sintetizados (em todos os casos, utilizou-se platina nano, 20 wt.% Pt/C E-tek, como comparação).

Utilizou-se a mesma metodologia aplicada para síntese dos eletrocatalisadores com ferro como sendo o centro metálico, porém, neste caso, partindo-se de um precursor platina (cloreto de platina (II)), mantendo todas as outras variáveis constantes (1,10-fenantrolina como precursora de nitrogênio, carbono Black Pearls como suporte e pirólise a 1050 °C em atmosfera de argônio). Os materiais foram sintetizados em duas razões N/Pt, conforme listado na Tabela 6. Para 4 wt.% de Pt, a 1,10-fenantrolina foi adicionada estequiometricamente, visando a coordenação em seis pontos com átomos de nitrogênio.⁴⁴ Para 1 wt.%,

aumentou-se a carga do ligante para forte excesso (condição bem próxima ao Fe-SAC), abaixando o teor metálico, consequentemente.

Tabela 6 – Percentuais mássicos do sistema Pt-N-C e razões molares entre N/Pt na síntese dos eletrocatalisadores tipo Pt-N-C seguindo a mesma metodologia aplicada para os materiais Fe-N-C apresentados neste trabalho.

Nome do eletrocatalisador	Pt wt. %	N wt. %	C wt. %	Razão molar N/Pt
4 wt.% Pt-N-C (1:6) fen_BP 1050	4,0	3,7	92,3	6
1 wt.% Pt-N-C (1:22) fen_BP 1050	1,0	3,3	95,7	22

Fonte: Autoria própria.

Os materiais foram analisados por XRD (Figura 22) e STEM-HAADF (Figura 23). É possível observar o perfil amorfo para o material 1 wt.% e o padrão de platina metálica para o 4 wt.%. As imagens de microscopia mostram a existência dos *Single Atom* de platina em ambos materiais; não foram identificadas nanopartículas metálicas, nem mesmo para 4 wt.% o que reflete a existência de *clusters* de Pt, conforme evidenciado pelos agregados atômicos apresentados em circunferências vermelhas na Figura 23b, contendo mais de 1 átomo.

Figura 22 – Difratogramas de XRD obtidos para os materiais tipo Pt-N-C listados na Tabela 6.

Fonte: Autoria própria.

Figura 23 – Imagens STEM-HAADF de alta resolução, obtidas com o microscópio Titan (LNNano, CNPEM), para os eletrocatalisadores Pt-N-C: **(a)** 1 wt.% Pt-N-C (1:22) fen_BP 1050 e **(b)** 4 wt.% Pt-N-C (1:6) fen_BP 1050, em que são indicados, nas circunferências em vermelho, aglomerados contendo mais de um átomo, possivelmente *clusters* de 3

Fonte: Medidas realizadas na unidade de microscopia eletrônica do LNNano, CNPEM – Campinas.

Em *Single Atom* de Pt, provavelmente, as moléculas reagentes, no geral, apresentam baixa força de adsorção e modo *atop*. Em *clusters* de Pt, é possível a adsorção do tipo *bridge*, favorecendo a catálise de moléculas com mais de um átomo em etapas que são cineticamente importantes. Para a HOR (Figura 24), a corrente limite difusional para o material 1 wt.% é menor que a observada para transferência de 2 elétrons por molécula de H₂. Para 4 wt.% a atividade eletrocatalítica na oxidação de H₂ é bem próxima da observada para o material de referência 20 wt.% Pt/C E-tek. Outro ponto explorado neste *probe* foi a instabilidade do material referido com 1 wt.%, tanto por meio de experimento de cronoamperometria (Figura 24b), como para ciclagens de 0,0 a 0,3 V vs. ERH (Figura S7). Possivelmente, a adsorção *atop* da molécula de H₂ sobre a platina

atomicamente dispersa, deve deixar átomos de H residuais, limitando a reação global (este tópico de ser investigado em outro trabalho).

Figura 24 – Experimentos conduzidos para o *probe* HOR em eletrólito de HClO_4 0,1 mol L^{-1} saturado com H_2 e velocidade angular de rotação de 2500 rpm dos materiais Pt-N-C listados na Tabela 6. Em **(a)** Varredura linear anódica a 1 mV s^{-1} e **(b)** cronoamperogramas obtidas a 0,1 V vs. ERH. A 20 wt.% Pt/C E-tek foi incluída como comparativo de alta atividade eletrocatalítica.

Fonte: Autoria própria.

Para os *probes* CO *Stripping* (Figura 25) e HCOOHOR (Figura 26), o material com teor de platina de 1 wt.% se apresentou inativo, mesmo após ser submetido ao protocolo de 5.000 ciclos de potencial (mostrados a seguir). Por outro lado, o 4 wt.% Pt apresentou corrente de oxidação do CO e alta atividade para a eletrooxidação de ácido fórmico. Estes resultados mostram que, de fato, os materiais de Pt-N-C, com 1 e 4 wt.%, são formados por single atom e sub-nano clusters de Pt, respectivamente.

Figura 25 – Voltamogramas cíclicos referentes ao CO-stripping para os materiais Pt-N-C (Tabela 6), obtidos a 5 mV s^{-1} em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ saturado com Ar para 1 wt.% Pt-N-C (1:22) fen_BP 1050 e 4 wt.% Pt-N-C (1:6) fen_BP 1050 respectivamente, em (a) e (b) pré ciclagem e em (c) e (d) pós 5.000 ciclos. As curvas em linha preta contínua referem-se ao voltamograma obtido subsequente ao CO-stripping.

Fonte: Autoria própria.

Figura 26 – Experimentos relativos ao *probe* HCOOHOR, os voltamogramas cíclicos foram obtidos em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo HCOOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com argônio, conduzidos a 5 mV s^{-1} . Para os materiais Pt-N-C (Tabela 6): (a) 1 wt.% Pt-N-C (1:22) fen_BP 1050 e (b) 4 wt.% Pt-N-C (1:6) fen_BP 1050.

Fonte: Autoria própria.

Para a eletrorredução de peróxido de hidrogênio (Figura 27), apenas o electrocatalisador contendo 4 wt.% Pt foi capaz de apresentar valores de corrente redução maiores que os materiais dopados com 1 wt.% Pt diluída ou Fe-N-C puro. (Adicionalmente, o efeito de exposição ao H_2O_2 não gerou diferença significativa no perfil eletroquímico em argônio e em oxigênio, para os materiais desta seção (Figura S8)). Assim, este material mostra-se como um potencial atuador como H_2O_2 scavenger, na estabilização de sítios Fe-N₄.

Figura 27 – Voltamogramas cíclicos relativos ao experimento de redução/oxidação eletroquímica do H_2O_2 para os materiais Pt-N-C (Tabela 6) obtidos a 5 mV s^{-1} em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ com $5 \text{ mmol H}_2\text{O}_2$ saturado por Ar e velocidade angular de 1600 rpm antes (linha contínua) e após 5.000 ciclos (tracejado) do PDA.

Fonte: Autoria própria.

As atividades dos materiais para a ORR, antes e depois do protocolo de 5.000 ciclos de potencial, estão apresentadas na Figura 28a. Nota-se a desativação para o 1 wt.%, que apresentou baixa atividade inicial e a ativação do 4 wt.% verificado pelo aumento da corrente limite difusional após o protocolo de degradação, que relaciona-se com a exposição de sítios ativos ao eletrólito resultado da corrosão do suporte. A Figura 28b mostra a estabilidade comparativa de um eletrodo preparado com um pó resultante da mistura física em proporção

mássica 1:1 dos eletrocatalisadores descritos neste trabalho como: 4 wt.% Pt-N-C (1:6) fen_BP 1050 e 1 wt.% Fe-N-C (1:27) fen_BP 1050, que apresentou menor perda de corrente limite que o Fe-N-C puro, porém a atividade do eletrocatalisador não se apresentou na condição ótima, provavelmente pela carência na interação entre os diferentes materiais sintetizados e diluição de sítios altamente ativos tipo Fe-N₄ para a ORR.

Figura 28 – Experimentos quanto a atividade para eletrocatalise da ORR. Em (a) os voltamogramas cíclicos dos materiais Pt-N-C (Tabela 6) seguindo após 5.000 ciclos do PDA e (b) as curvas de polarização para o eletrocatalisador resultante da mistura física 1:1 dos materiais 4 wt.% Pt-N-C (1:6) fen_BP 1050 e 1 wt.% Fe-N-C (1:27) fen_BP 1050, registradas a 5 mV s⁻¹ em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ saturado por O₂ e velocidade angular de 1600 rpm.

Fonte: Autoria própria.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que eletrocatalisadores single atom Fe-N-C preparados com maior razão mássica N/Fe, teor de ferro de 1 wt.% e utilizando-se o carbono Black Pearls como suporte alcançaram atividades mensuráveis para a ORR, apresentando atividades muito próximas da platina suportada em carbono de última geração (20 wt.% Pt/C, estado-da-arte para a ORR), com potencial de meia-onda deslocado 55 mV negativamente. Estes resultados foram atribuídos à menor formação de nanopartículas de metálicas e estruturas secundárias menos ativas e maior formação de sítios *single atom* (Fe-N₄), conforme evidenciado por microscopia eletrônica de transmissão. A formação deste tipo de estrutura é favorecida pela combinação do complexo [Fe(fen)₃]²⁺ e a alta área superficial do carbono Black Pearls, que deve facilitar a dispersão do ferro de maneira atômica, formando um alto número de sítios ativos disponíveis e expostos ao eletrólito para catalisar a RRO, uma vez que o ferro e o nitrogênio já se encontram em interação, permitindo o ancoramento no carbono durante a etapa de pirólise, prevenindo a aglomeração e o crescimento de nanopartículas metálicas. Adicionalmente, o efeito do aumento da atividade para a ORR com a adição de excesso de nitrogênio proveniente de uma molécula de outra natureza, como o imidazol ou o tratamento térmico em atmosfera com gás reativo rico em nitrogênio, como a amônia, deve estar relacionado com o aumento da dopagem de nitrogênio no carbono, permitindo a formação de sítios Fe-N_x fortemente ativos, corroborando com o mecanismo de migração do ferro até o sítio N-C (nitrogênio terminal, como N₄) para a ancoração. Curvas de polarização dos eletrocatalisadores sintetizados em diferentes temperaturas de pirólise mostraram maiores atividades para 700 e 1050 °C, sem diferença significativa na estabilidade em meia-célula, mas o material pirolisado a 1050°C mostrou maior estabilidade em testes de *Shelf-life* (“tempo de prateleira”), associada ao efeito de maior grafitação no carbono nesta temperatura, que deve estabilizar a coordenação Fe-N₄. Testes eletroquímicos adicionais mostraram que a estabilidade frente a ORR na região de médio potencial é independente quantidade de ferro e a reativação *in-situ* evidencia que o mecanismo de degradação pode não estar associado aos átomos de ferro e sim a corrosão do carbono suporte. A adição de nanopartículas de Pt nos materiais Fe-N-C mostrou estabilização na atividade

global frente à RRO em meia célula e em célula unitária. No entanto, isso foi atribuído ao desbloqueio superficial das nanopartículas de Pt que estavam inicialmente encapsuladas por carbono ao invés do efeito de decomposição catalítica do peróxido. A incorporação de platina na forma de sub-nano clusters (4 wt.% Pt-N-C), embora ativos para a eletrorredução de H_2O_2 , não apresentou efeito estabilizador na atividade da ORR para Fe-N-C. Entretanto, sugere-se, aqui, que testes adicionais devem ser conduzidos para investigar um possível efeito de estabilização em longos tempos de operação, principalmente em condições reais de operação em células a combustível PEMFC.

REFERÊNCIAS

- 1 WU, G.; SANTANDREU, A.; KELLOGG, W.; GUPTA, S.; OGOKE, O.; ZHANG, H.; WANG, H-L; DAI, L. Carbon nanocomposite catalysts for oxygen reduction and evolution reactions: from nitrogen doping to transition-metal addition. **Nano Energy**, Amsterdam, v. 29, n. 1, p. 83-110, 2016.
- 2 PADBURY, R.; ZHANG, X. Lithium-oxygen batteries—limiting factors that affect performance. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 196, n. 10, p. 4436-4444, 2011.
- 3 MIRZAEIAN, M.; HALL, P. J. Characterizing capacity loss of lithium oxygen batteries by impedance spectroscopy. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 195, n. 19, p. 6817-6824, 2010.
- 4 GHONIEM, A. F. Needs, resources and climate change: Clean and efficient conversion technologies. **Progress in Energy and Combustion Science**, Oxford, v. 37, n. 1, p. 15-51, 2011.
- 5 VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 15, n. 15, p. 28-34, 2002.
- 6 WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Fuel cell technology. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.
- 7 TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G.; LUÍS, G. R. A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 4, p. 664-669, 2005.
- 8 TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. São Paulo: EDUSP, 1998, 224 p.
- 9 NOH, S. H.; SEO, M. H.; KANG, J.; OKAJIMA, T.; HAN, B.; OHSAKA, T. Towards a comprehensive understanding of FeCo coated with N-doped carbon as a stable bi-functional catalyst in acidic media. **NPG Asia Materials**, Tokyo, v. 8, n. 9, p. e312, 2016.
- 10 STRICKLAND, K.; MINER, E.; JIA, Q.; TYLUS, U.; RAMASWAMY, N.; LIANG, W.; SOUGRATI, M. T.; JAOUEN, F.; MUKERJEE, S. Highly active oxygen reduction non-platinum group metal electrocatalyst without direct metal–nitrogen coordination. **Nature Communications**, London, v. 6, n. 1, p. 1-8, 2015.
- 11 KIM, J. H.; SA, Y. J.; JEONG, H. Y.; JOO, S. H. Roles of Fe–N_x and Fe–Fe₃C@C species in Fe–N/C electrocatalysts for oxygen reduction reaction. **ACS Applied Materials & Interfaces**, Washington, v. 9, n. 11, p. 9567-9575, 2017.

- 12 TYLUS, U.; JIA, Q.; STRICKLAND, K.; RAMASWAMY, N.; SEROV, A.; ATANASSOV, P.; MUKERJEE, S. Elucidating oxygen reduction active sites in pyrolyzed metal-nitrogen coordinated non-precious-metal electrocatalyst systems. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 118, n. 17, p. 8999-9008, 2014.
- 13 YEAGER, E. Electrocatalysts for O₂ reduction. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 29, n. 11, p. 1527-1537, 1984.
- 14 RASCIO, D. C.; DE SOUZA, R. F.; NETO, É. T.; SUFFREDINI, H. B.; SANTOS, M. C.; CALEGARO, M. L. Reaproveitamento de óxidos de manganês de pilhas descartadas para eletrocatalise da reação de redução de oxigênio em meio básico. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 3, p. 730-733, 2010.
- 15 OLSON, T. S.; PYLYPENKO, S.; FULGHUM, J. E.; ATANASSOV, P. Bifunctional oxygen reduction reaction mechanism on non-platinum catalysts derived from pyrolyzed porphyrins. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 157, n. 1, p. B54-B63, 2010.
- 16 SUN, T.; JIANG, Y.; WU, Q.; DU, L.; ZHANG, Z.; YANG, L.; WANG, X.; HU, Z. Is iron nitride or carbide highly active for oxygen reduction reaction in acidic medium?. **Catalysis Science & Technology**, Cambridge, v. 7, n. 1, p. 51-55, 2017.
- 17 KINOSHITA, K. **Electrochemical Oxygen Technology**. Pennington: John Wiley & Sons, 1992, 448 p.
- 18 ADZIC, R. R. Recent advances in the kinetics of oxygen reduction. **Electrocatalysis**, New York: Willey-VCH, 1998, 226 p.
- 19 ZHANG, J.; VUKMIROVIC, M. B.; XU, Y.; MAVRIKAKIS, M.; ADZIC, R. R. Controlling the catalytic activity of platinum-monolayer electrocatalysts for oxygen reduction with different substrates. **Angewandte Chemie**, Weinheim, v. 117, n. 14, p. 2170-2173, 2005.
- 20 LIMA, F. H. B.; ZHANG, J.; SHAO, M. H.; SASAKI, K.; VUKMIROVIC, M. B.; TICIANELLI, A. E.; ADZIC, R. R. Catalytic activity- d-band center correlation for the O₂ reduction reaction on platinum in alkaline solutions. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 111, n. 1, p. 404-410, 2007.
- 21 NØRSKOV, J. K.; ROSSMEISL, J.; LOGADOTTIR, A.; LINDQVIST, L. R. K. J.; KITCHIN, J. R.; BLIGAARD, T.; JONSSON, H. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 108, n. 46, p. 17886-17892, 2004.
- 22 KORDESCH, K.; SIMADER, G. **Fuel cells and their applications**. New York: Willey, 2000, 389 p.
- 23 JASINSKI, R. A new fuel cell cathode catalyst. **Nature**, London, v. 201, n. 4925, p. 1212, 1964.

24 JAHNKE, H.; SCHÖNBORN, M.; ZIMMERMANN, G. Organic dyestuffs as catalysts for fuel cells. **Physical and chemical applications of dyestuffs**. Berlin: Heidelberg, 1976, 181 p.

25 MAMTANI, K.; SINGH D.; TIAN, J.; MILLET, J. M. M.; MILLER, J. T.; OZKAN, U. S. Evolution of n-coordinated iron–carbon (fenc) catalysts and their oxygen reduction (orr) performance in acidic media at various stages of catalyst synthesis: an attempt at benchmarking. **Catalysis Letters**, New York, v. 146, n. 9, p. 1749-1770, 2016.

26 GALIOTE, N. A.; OLIVEIRA, F. E. R.; LIMA, F. H. B. FeCo-NC oxygen reduction electrocatalysts: activity of the different compounds produced during the synthesis via pyrolysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 253, n. 1, p. 300-308, 2019.

27 CHOI, C. H.; BALDIZZONE, C.; POLYMEROS, G.; PIZZUTILO, E.; KASIAN, O.; SCHUPPERT, A. K.; SAHRAINE, N. R.; SOUGRATI, M. T.; MAYRHOFER, K. J. J.; JAOUEN, F. Minimizing operando demetallation of Fe-NC electrocatalysts in acidic medium. **ACS Catalysis**, Washington, v. 6, n. 5, p. 3136-3146, 2016.

28 CHOI, C. H.; BALDIZZONE, C.; GROTE, J. P.; SCHUPPERT, A. K.; JAOUEN, F.; MAYRHOFER, K. J. J. Stability of fe-n-c catalysts in acidic medium studied by operando spectroscopy. **Angewandte Chemie**, Weinheim, v. 127, n. 43, p. 12944-12948, 2015.

29 CHOI, C. H.; LIM, H. K.; CHUNG, M. K.; CHON, G.; SAHRAIE, N. R.; ALTIN, A.; SOUGRATI, M. T.; STIEVANO, L.; OH, H. S.; PARK, E. S.; LUO, F.; STRASSER, P.; DRAZIC, G.; MAYRHOFER, K. J. J.; KIM, H.; JAOUEN, F. The achilles' heel of iron-based catalysts during oxygen reduction in an acidic medium. **Energy & environmental science**, Cambridge, v. 11, n. 11, p. 3176-3182, 2018.

30 MECHLER, A. K.; SAHRAINE, N. R.; ARMEL, V.; ZITOLO, A.; SOUGRATI, M. T.; SCHWAMMLEIN, J. N.; JONES, D. J.; JAOUEN, F. Stabilization of iron-based fuel cell catalysts by non-catalytic platinum. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 165, n. 13, p. F1084, 2018.

31 GUO, H. L.; WANG, X. F.; QIAN, Q. Y.; WANG, F. B.; XIA, X. H. A green approach to the synthesis of graphene nanosheets. **ACS Nano**, Washington, v. 3, n. 9, p. 2653-2659, 2009.

32 CAO, B.; NEUEFEIND, J. C.; ADZIC, R. R.; KHALIFAH, P. G. Molybdenum nitrides as oxygen reduction reaction catalysts: structural and electrochemical studies. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 54, n. 5, p. 2128-2136, 2015.

33 CHEN, M.; LIU, J.; ZHOU, W.; LIN, J.; SHEN, Z. Nitrogen-doped graphene-supported transition-metals carbide electrocatalysts for oxygen reduction reaction. **Scientific Reports**, London, v. 5, n. 1, p. 10389, 2015.

- 34 LIMA, F. H. B.; DE CASTRO, J. F. R.; SANTOS, L. G. R. A.; TICIANELLI, E. A. Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon-supported Pt–Co nanoparticles with low Pt content. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 190, n. 2, p. 293-300, 2009.
- 35 HUAN, T. N.; RANJBAR, N.; ROUSSE, G.; SOUGRATI, M.; ZITOLO, A.; MOUGUEL, V.; FONTECAVE, M. Electrochemical reduction of CO₂ catalyzed by Fe-NC materials: a structure–selectivity study. **ACS Catalysis**, Washington, v. 7, n. 3, p. 1520-1525, 2017.
- 36 LEONARD, N.; JU, W.; SINEV, I.; STEINBERG, J.; LUO, F.; VARELA, A. S.; CUENYA, B. R.; STRASSER, P. The chemical identity, state and structure of catalytically active centers during the electrochemical CO₂ reduction on porous Fe–nitrogen–carbon (Fe-N-C) materials. **Chemical Science**, Cambridge, v. 9, n. 22, p. 5064-5073, 2018.
- 37 PAN, F.; ZHANG, H.; LIU, K.; CULLEN, D.; MORE, K.; WANG, M.; FENG, Z.; WANG, G.; WU, G.; LI, Y. Unveiling active sites of CO₂ reduction on nitrogen-coordinated and atomically dispersed iron and cobalt catalysts. **ACS Catalysis**, Washington, v. 8, n. 1, p. 3116-3122, 2018.
- 38 LEE, D. H.; LEE, W. J.; KIM, W. J.; LEE, S. O.; KIM, Y. H. Theory, synthesis, and oxygen reduction catalysis of Fe-porphyrin-like carbon nanotube. **Physical Review Letters**, College Park, v. 106, n. 17, p. 175502, 2011.
- 39 TRIPKOVIC, V.; VANI, M.; KARAMAD, M.; BJÖRKETUN, M. E.; JACOBSEN, K. W.; THYGESEN, K. S.; ROSSMEISL, J. Electrochemical CO₂ and CO reduction on metal-functionalized porphyrin-like graphene. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 117, n. 18, p. 9187-9195, 2013.
- 40 BRATERMAN, P. S.; SONG, J. I.; PEACOCK, R. D. Electronic absorption spectra of the iron (II) complexes of 2, 2'-bipyridine, 2, 2'-bipyrimidine, 1, 10-phenanthroline, and 2, 2': 6', 2''-terpyridine and their reduction products. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 31, n. 4, p. 555-559, 1992.
- 41 MCWHINNIE, W. R.; MILLER, J. D. The chemistry of complexes containing 2, 2'-bipyridyl, 1, 10-phenanthroline, or 2, 2', 6', 2''-terpyridyl as ligands. **Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry**, Maryland Heights, v. 12, n. 1, p. 135-215, 1970.
- 42 KHEDEKAR, A. V.; LEWIS, J.; MABBS, F. E.; WEIGOLD, H. The composition and magnetic properties of some iron (III) 1, 10-phenanthroline and bipyridyl complexes. **Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical**, New Delhi, v. 1, n. 1, p. 1561-1564, 1967.
- 43 HUAN, T. N.; RANJBAR, N.; ROUSSE, G.; SOUGRATI, M.; ZITOLO, A.; MOUGEL, V.; JAOUEN, F.; FONTECAVE, M. Electrochemical reduction of CO₂ catalyzed by Fe-NC materials: a structure–selectivity study. **ACS Catalysis**, Washington, v. 7, n. 3, p. 1520-1525, 2017.

- 44 YANG, H.; SHANG, L.; Zhang, Q.; SHI, R.; WATERHOUSE, G. I.; GU, L.; ZHANG, T. A universal ligand mediated method for large scale synthesis of transition metal single atom catalysts. **Nature communications**, London, v. 10, n. 1, p. 1-9, 2019.
- 45 RONCAROLI, F.; DAL MOLIN, E. S.; VIVA, F. A.; BRUNO, M. M.; HALAC, E. B. Cobalt and iron complexes with N-heterocyclic ligands as pyrolysis precursors for oxygen reduction catalysts. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 174, n. 1, p. 66-77, 2015.
- 46 WU, G.; ARTYUSHKOVA, K.; FERRANDON, M.; KROPF, A. J.; MYERS, D.; ZELENAY, P. Performance durability of polyaniline-derived non-precious cathode catalysts. **ECS Transactions**, Pennington, v. 25, n. 1, p. 1299, 2009.
- 47 CHARON, E.; ROUZAUD, J. N.; ALÉON, J. Graphitization at low temperatures (600–1200 °C) in the presence of iron implications in planetology. **Carbon**, Oxford, v. 66, n. 1, p. 178-190, 2014.
- 48 SHENG, Z. H.; SHAO, L.; CHEN, J. J.; BAO, W. J.; WANG, F. B.; XIA, X. H. Catalyst-free synthesis of nitrogen-doped graphene via thermal annealing graphite oxide with melamine and its excellent electrocatalysis. **ACS Nano**, Washington, v. 5, n. 6, p. 4350-4358, 2011.
- 49 WANG, M.; YANG, Y.; LIU, X.; PU, Z.; KOU, Z.; ZHU, P.; MU, S. The role of iron nitrides in the Fe–N–C catalysis system towards the oxygen reduction reaction. **Nanoscale**, Cambridge, v. 9, n. 22, p. 7641-7649, 2017.
- 50 JIANG, W. J.; GU, L.; LI, L.; ZHANG, Y.; ZHANG, X.; ZHANG, L. J.; WANG, J. Q.; HU, J. S.; WEI, Z.; WAN, L. J. Understanding the high activity of Fe–N–C electrocatalysts in oxygen reduction: Fe/Fe₃C nanoparticles boost the activity of Fe–Nx, **Journal American Chemical Society**, Washington, v. 138, n. 10, p. 3570–3578, 2016.
- 51 CHUNG, H. T.; CULLEN, D. A.; HIGGINS, D.; SNEED, B. T.; HOLBY, E. F.; MORE, K. L.; ZELENAY, P. Direct atomic-level insight into the active sites of a high-performance PGM-free ORR catalyst. **Science**, New York, v. 357, n. 6350, p. 479-484, 2017.
- 52 FERRANDON, M.; WANG, X.; KROPF, A. J.; MYERS, D. J.; WU, G.; JOHNSTON, C. M.; ZELENAY, P. Stability of iron species in heat-treated polyaniline–iron–carbon polymer electrolyte fuel cell cathode catalysts. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 110, n. 1, p. 282-291, 2013.
- 53 JAOUEN, F.; DODELET, J. P. Average turn-over frequency of O₂ electro-reduction for Fe/N/C and Co/N/C catalysts in PEFCs. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 52, n. 19, p. 5975-5984, 2007.

54 JONES, J.; XIONG, H.; DELARIVA, A. T.; PETERSON, E. J.; PHAM, H.; CHALLA, S. R.; QI, G.; OH, S.; WIEBENGA, M. H.; HERNANDEZ, X. I. P.; WANG, Y. Thermally stable single-atom platinum-on-ceria catalysts via atom trapping. **Science**, New York, v. 353, n. 6295, p. 150-154, 2016.

ANEXOS

Figura S1 – Espectros de UV/Vis de 300 a 800 nm para as soluções alcoólicas que precedente o passo de impregnação de carbono nos materiais em que se estudou o efeito da variação da razão N/Fe. Em (a) série até 1 wt.% Fe e em (b) com mais de 5 wt.% Fe, a quantidade relativa entre os precursores foi planejada com relação a síntese dos materiais, apresentados numa diluição de 1:1000.

Tabela S1 – Quantificação do complexo $[\text{Fe}(\text{fen})_3]^{2+}$ por meio do coeficiente de absortividade molar $\epsilon_{510\text{nm}} = 11900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e os valores de absorbância a 510 nm nos espectros apresentados na Figura S1. Seguido da fração molar de ferro que contribuiu na formação do mesmo, considerando a quantidade metálica adicionada pelo precursor nitrato de ferro (III) nonahidratado como total.

Nome	Concentração $[\text{Fe}(\text{fen})_3]^{2+}$ / mol L ⁻¹	Fração molar Fe que forma $[\text{Fe}(\text{fen})_3]^{2+}$
0,5 wt.% Fe-N (1:27) fen	0,015	>0,6
1 wt.% Fe-N (1:4) fen	0,018	>0,6
1 wt.% Fe-N (1:6) fen	0,020	>0,6
1 wt.% Fe-N (1:12) fen	0,024	>0,6
1 wt.% Fe-N (1:27) fen	0,027	>0,6
5 wt.% Fe-N (1:4) fen	0,030	0,12
5 wt.% Fe-N (1:6) fen	0,031	0,20
10 wt.% Fe-N (1:4) fen	0,027	0,15

Tabela S2 – Fórmulas químicas estruturais das moléculas fontes de nitrogênio na síntese dos materiais quanto ao grau de dopagem com nitrogênio.

Molécula precursora de nitrogênio	Fórmula química estrutural
1,10-fenantrolina
imidazol
amônia

Tabela S3 – Áreas superficiais BET obtidas no comparativo de materiais suportados em carbono Vulcan vs. Black Pearls.

Nome da amostra	Área Superficial / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Carbono Vulcan*	200
1 wt.% Fe-N-C (1:27) fen_CV 1050	255
Carbono Black Pearls*	1300
1 wt.% Fe-N-C (1:27) imi_BP 1050	730
1 wt.% Fe-N-C (1:27) fen_BP 1050	840

(*) Sem tratamento térmico

Figura S2 – Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrólito de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturado com argônio, a 50 mV s^{-1} evidenciando as correntes capacitivas obtidas para os materiais sintetizados em diferentes temperaturas de tratamento térmico (500, 700, 1050 e 1200 $^{\circ}\text{C}$).

Figura S3 – Análises termogravimétricas realizadas (a) em atmosfera de N_2 , para os brancos: carbono Black Pearls (C BP), 1,10-fenantrolina (fen), a mesma quantidade de 1,10-fenantrolina da síntese do material 1 wt.% Fe-N-C (1:27) fen_BP (também ilustrado) impregnada em carbono (fen_BP) e o pó do complexo sólido $[Fe(fen)_3](NO_3)_2$; e (b) em ar sintético, verificando-se o teor metálico residual para o material 1 wt.% Fe-N-C (1:27) fen_BP 1050, de 3,4 % considerando a fase mais estável formada de Fe_2O_3 .

Figura S4 – Curvas de polarização obtidas a 5 mV s^{-1} para os materiais em que se variou o teor metálico (0,5; 2; 2,5 e 4 wt.%) antes e após o protocolo de envelhecimento (5.000 ciclos).

Figura S5 – Voltamogramas referentes ao antes (linha tracejada) e após exposição ao H_2O_2 (linha contínua), obtidos a 5 mV s^{-1} em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, a esquerda (a, c, e, g) saturado com Ar e a direita (b, d, f, h) saturado com O_2 e velocidade angular de 1600 rpm, para os materiais: C BP (a, b); 1 wt.% Pt/C BP 1050 (c, d); 1 wt.% Fe-N-C (1:27) fen_BP 1050 (e, f) e 1 wt.% Pt/Fe-N-C (1:27) fen_BP 1050 (g, h).

Figura S6 – Cronoamperogramas obtidos a 500 mV em (a) por 50 h para os cátodos formados pelos eletrocatalisadores 1 wt.% Fe-N-C (1:27) fen_BP 1050 e 1 wt.% Pt/Fe-N-C (1:27) fen_BP 1050 e em (b) o cátodo 1 wt.% Pt/Fe-N-C (1:27) fen_BP 1050 em operação descontinuada da célula, intercalando em 8 h de OCP. Nestes experimentos, a condição de pressurização dos gases reagentes no dispositivo foi de 2/2 atm (H_2/O_2) e a temperatura de operação de 80 °C, condição em que se obteve maiores densidades de corrente a baixos potenciais.

Figura S7 – Experimentos para HOR nos materiais sintetizados como Pt-N-C com velocidade angular de rotação de 2500 rpm, a 5 mV s^{-1} em eletrólito de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com argônio (linha tracejada) e com H_2 (linha contínua). Para os materiais (a) 1 wt.% Pt-N-C (1:22) fen_BP 1050, (b) 4 wt.% Pt-N-C (1:6) fen_BP 1050 e (c) 20 wt.% Pt/C E-tek.

Figura S8 – Voltamogramas cíclicos referentes ao antes (linha tracejada) e após exposição ao H_2O_2 (linha contínua), obtidos a 5 mV s^{-1} em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, a esquerda (a, c, e, g) saturado com Ar e a direita (b, d, f, h) saturado com O_2 e velocidade angular de 1600 rpm, para os materiais: 1 wt.% Pt-N-C (1:22) fen_BP 1050 (a, b) e 4 wt.% Pt-N-C (1:6) fen_BP 1050 (c, d).