ANIÉLLI MARTINI PASQUALETI

Eletrocatalisadores formados por nitretos, carbetos e óxidos metálicos para o eletrodo de oxigênio

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Ciências.

Área de Concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Fabio Henrique Barros de Lima

Exemplar revisado

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

São Carlos

2017

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Fabio Henrique Barros de Lima pela oportunidade, orientação e ensinamentos que contribuíram para o meu crescimento científico.

À Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos e Grupo de eletroquímica por toda a infraestrutura fornecida.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela concessão das bolsas no país (Número do processo: 2013/03408-0) e no exterior (BEPE – Número do processo: 2014/11923-5) e também pelo suporte financeiro para a realização desta pesquisa.

Ao Dr. Valdecir A. Paganin pela inestimável ajuda com os fornos e gases, pela disposição e interesse em ajudar ao próximo e pelas valiosas conversas.

Ao Dr. Mauro Fernandes e Jonas Garcia, pelo apoio, amizade e conversas.

Ao Dr. Marcelo L. Calegaro pelas valiosas ajudas na obtenção, refinamento e interpretação de difratogramas de raios X.

A todos os técnicos da Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI), em especial ao Dr. Marcio de Paula.

Ao Prof. Dr. Jin Suntivich pela oportunidade de trabalho em seu laboratório e pela orientação.

À Cornell University, Department of Materials Science and Engineering e Cornell Center for Materials Research (programa NSF MRSEC – DMR 1120296) por toda a infraestrutura fornecida.

A todos os colegas e amigos feitos ao longo desses anos os quais contribuíram, certamente, para o meu desenvolvimento.

À minha família.

RESUMO

O desenvolvimento de eletrocatalisadores eletricamente condutores com alta atividade para a reação de redução de oxigênio (ORR – *Oxygen Reduction Reaction*) e desprendimento de oxigênio (OER – *Oxygen Evolution Reaction*) é de extrema importância e interesse para dispositivos de eletro-conversão de energia, como as células a combustível e eletrolisadores, que operam tanto em meio alcalino quanto ácido. Em meio alcalino, é possível o uso de metais não nobres e, assim, são viáveis para o uso em larga escala. Em meio ácido, é necessário o uso de materiais estáveis, uma vez que eles são expostos a um ambiente extremamente corrosivo e a altos potenciais, principalmente durante o processo de liga/desliga do dispositivo. Diante disso, este trabalho foi dividido em três linhas de pesquisa: Parte I – estudos de eletrocatalisadores bifuncionais para a ORR e OER em meio alcalino, sendo eles compostos por espinélio de manganês-cobalto em combinação com nanopartículas de ouro ($\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{Au}$), visando a aplicação em células a combustível regenerativa unificada. Parte II – estudos de eletrocatalisadores alternativos para a ORR em eletrólito ácido, onde foram considerados carbeto e nitreto de molibdênio (Mo_2C - MoN) e, oxinitretos de tântalo (Ta-ON). Parte III – estudo de suportes alternativos ao carbono para a ORR em eletrólito ácido, sendo eles compostos por carbonitretos de tântalo e titânio (Ta-CN e Ti-CN). Os resultados da Parte I para $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{Au}$ mostraram que houve um aumento significativo na atividade de MnCo_2O_4 com a adição de ouro para ambas as reações. Foi possível observar que a combinação de nanopartículas condutoras (ouro) com nanopartículas ativas, mas não condutoras (MnCo_2O_4), é promissora para o desenvolvimento de eletrocatalisadores ativos para uso como eletrodos de oxigênio. Quanto a Parte II, os materiais compostos por Mo_2C - MoN foram obtidos por meio da inserção de carbono e nitrogênio com tratamento térmico, na presença de carbono Vulcan e NH_3 , em alta temperatura. O material nomeado como $\text{MoN} + \text{Mo}_2\text{C}$ (molibdato) foi o que apresentou maior atividade catalítica, o que pôde ser atribuído ao menor tamanho de cristalito, maior quantidade da sua fase MoN e ao efeito sinérgico entre MoN e Mo_2C , facilitando a ORR em comparação ao nitreto e carbeto de molibdênio puros. Nesta mesma linha de pesquisa, oxinitretos de tântalo foram sintetizados utilizando ureia como fonte de nitrogênio. Foi observado que Ti-Ta-ON apresentou maior atividade catalítica quando comparado aos demais eletrocatalisadores. Já na Parte III, os resultados para carbonitreto de titânio como suporte para a platina (Pt/Ti-CN) mostraram que, além da sua atividade para a ORR ser semelhante à platina suportada em carbono (Pt/C), ele também se mostrou mais estável que Pt/C após a realização de testes de estabilidade.

Palavras-chave: Eletrocatalise. ORR. OER. Espinélio. Carbeto e nitreto de molibdênio. Carbonitreto de titânio.

ABSTRACT

The development of conductive electrocatalysts with high activity for the oxygen reduction and evolution reactions (ORR and OER) is of extremely importance for devices that electroconvert energy, such as fuel cells and electrolyzers, which work in alkaline and acid media. A substantial amount of metals can be employed in alkaline electrolytes once the latter do not require the use of noble metals. The acid medium asks for stable materials, since they are exposed to a high oxidative environment and potentials during the start-up/shutdown events of the device. On the base of these facts, this research work has been divided into three parts: Part I – studies of bifunctional electrocatalysts for the ORR and OER in alkaline electrolyte, the materials were composed of spinel manganese-cobalt oxide combined with gold nanoparticles ($\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{Au}$) for their application in unitized regenerative fuel cells. Part II – studies of alternative electrocatalysts for the ORR in acid electrolyte, which included molybdenum carbides and nitrides ($\text{Mo}_2\text{C-MoN}$), and tantalum oxynitrides (Ta-ON). Part III – alternative supports to the carbon for the ORR in acid electrolyte, which included tantalum and titanium carbonitrides (Ta-CN and Ti-CN). The results for $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{Au}$, in Part I, showed that the addition of gold on the surface of the oxide improved the latter activity for both reactions. The combination of conductive nanoparticles (gold) with active, but non-conductive, nanoparticles (MnCo_2O_4) seems promising for the development of active electrocatalysts for the ORR and OER. In Part II, the materials composed of $\text{Mo}_2\text{C-MoN}$ were synthesized through carbon and nitrogen insertion, in a high temperature heat treatment, in the presence of Vulcan carbon and NH_3 . Among the gotten materials, the so called $\text{MoN} + \text{Mo}_2\text{C}$ (molybdate) showed the better electrocatalytic activity for the ORR, which could be attributed to its smaller crystallite size and the greater amount of its MoN phase, along with the synergistic effect between MoN and Mo_2C . In this way, tantalum oxynitrides materials were obtained via a urea synthesis. The catalyst referred to as Ti-Ta-ON showed the better ORR activity among all the others studied oxynitrides materials. In Part III, besides the activity for the ORR of platinum supported on titanium carbonitride (Pt/Ti-CN) was similar to the activity of platinum supported on carbon (Pt/C), Pt/Ti-CN was also more stable than the latter, after the stability tests.

Keywords: Electrocatalysis. ORR. OER. Spinel. Molybdenum carbide and nitride. Titanium carbonitride.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquematização da célula a combustível regenerativa unificada H_2/O_2 .	17
Figura 2 – Esquematização do porta amostra utilizado para a síntese do carbetto de molibdênio.	35
Figura 3 – Esquematização do protocolo seguido para teste de estabilidade de Pt/Ti-CN e Pt/C. Eletrólito: H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , saturado com N_2 .	47
Figura 4 – Imagem da célula de eletrólito em fluxo acoplada ao espectrômetro de massas.	48
Figura 5 – Refinamento de Rietveld (a) $MnCo_2O_4/C$ e (b) $Au/MnCo_2O_4/C$. Difratoograma experimental (vermelho), calculado (preto), diferença (experimental-calculado, cinza) e posições de Bragg das fases identificadas (azul).	50
Figura 6 – Refinamento de Rietveld (a) $MnCo_2O_4$, (b) $MnCo_2O_4/Au$ 20 wt% e (c) $MnCo_2O_4/Au$ 50 wt%. Difratoograma experimental (vermelho), calculado (preto), diferença (experimental-calculado, cinza) e posições de Bragg das fases identificadas (azul).	52
Figura 7 – Refinamento de Rietveld (a) SnO_2 , (b) SnO_2/Au 20 wt% e (c) SnO_2/Au 50 wt%. Difratoograma experimental (vermelho), calculado (preto), diferença (experimental-calculado, cinza) e posições de Bragg das fases identificadas (azul).	53
Figura 8 – Imagens de TEM para (a) $MnCo_2O_4/Au$ e (b) SnO_2/Au , com 50 e 20 wt% de ouro, respectivamente.	54
Figura 9 – Comparação entre os voltamogramas cíclicos obtidos para as nanopartículas de (a) Au/C , $MnCo_2O_4/C$ e $Au/MnCo_2O_4/C$; (b) SnO_2/Au e $MnCo_2O_4/Au$, ambos nas proporções teóricas de 20 e 50 wt% de ouro. Eletrólito: KOH 1 mol L^{-1} saturado com N_2 . Velocidade de varredura: 10 $mV s^{-1}$.	56
Figura 10 – Voltametrias cíclicas em $MnCo_2O_4$ sem e com a presença do precursor de ouro ($HAuCl_4$) no eletrólito. Eletrólito: KOH 1 mol L^{-1} saturado com N_2 . Velocidade de varredura: 50 $mV s^{-1}$.	57
Figura 11 – Espectros de XANES <i>in situ</i> obtidos na borda K do (a) Co e (b) Mn, em diferentes potenciais do eletrodo. Eletrólito: KOH 1 mol L^{-1} .	59
Figura 12 – Curvas de ORR obtidas para carbono Vulcan, Au/C , Pt/C , $MnCo_2O_4/C$ e $Au/MnCo_2O_4/C$. Eletrólito: KOH 1 mol L^{-1} saturado com O_2 . Velocidade de varredura: 1 $mV s^{-1}$. Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm.	60
Figura 13 – Curvas de Koutechy-Levich para a ORR em (a) $MnCo_2O_4/C$ e (b) $MnCo_2O_4/Au$ 50 wt%. Eletrólito: H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} saturado com O_2 . Velocidade de varredura: 5 $mV s^{-1}$.	62
Figura 14 – Curvas de (a) ORR – 1600 rpm e (b) OER, obtidas para SnO_2/Au e $MnCo_2O_4/Au$ ambos nas proporções de 20 e 50 wt% de ouro e, SnO_2 para comparação. Eletrólito: KOH 1 mol L^{-1} . Velocidade de varredura: 1 $mV s^{-1}$.	64
Figura 15 – Curvas de ORR obtidas pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos obtidos em eletrólito saturado com Ar . Eletrólito: H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} saturado com O_2 . Velocidade de varredura: 5 $mV s^{-1}$. Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm.	66

Figura 16 – Difrátogramas de Raios X obtidos para (a) MoO_3 comercial, (b) Mo_2C (molibdato) e (c) Mo_2C (MoO_3). 67

Figura 17 – Curvas de ORR obtidas pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos obtidos em eletrólito saturado com Ar. Eletrólito: H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} saturado com O_2 . Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} . Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm. 68

Figura 18 – Curvas de ORR, com e sem a adição física de carbono Vulcan, obtidas pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos obtidos em eletrólito saturado com Ar. Eletrólito: H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} saturado com O_2 . Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} . Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm..... 69

Figura 19 – Refinamento de Rietveld (a) $\text{MoN} + \text{Mo}_2\text{C}$ (MoO_3) e (b) $\text{MoN} + \text{Mo}_2\text{C}$ (molibdato). Difrátograma experimental (vermelho), calculado (preto), diferença (experimental-calculado, cinza) e posições de Bragg das fases identificadas (azul). 70

Figura 20 – Curvas de ORR obtidas pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos obtidos em eletrólito saturado com Ar. Eletrólito: H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} saturado com O_2 . Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} . Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm. 71

Figura 21 – Refinamento de Rietveld do $\text{MoN} + \text{Mo}_2\text{C}$ (molibdato) (3h em NH_3). Difrátograma experimental (vermelho), calculado (preto), diferença (experimental-calculado, cinza) e posições de Bragg das fases identificadas (azul)..... 72

Figura 22 – Curvas de ORR obtidas pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos obtidos em eletrólito saturado com Ar. Eletrólito: H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} saturado com O_2 . Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} . Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm. 74

Figura 23 – Refinamento de Rietveld do (a) Mo_xN_y e (b) MoN . Difrátograma experimental (vermelho), calculado (preto), diferença (experimental-calculado, cinza) e posições de Bragg das fases identificadas (azul). 75

Figura 24 – (a) e (b) Resultados do estudo da ORR para os catalisadores em estudo; (c) Atividade da ORR em função da massa de catalisador colocado no disco de carbono vítreo. As curvas utilizadas foram obtidas primeiramente pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos obtidos sob atmosfera de Ar e posteriormente, pela média entre a corrente catódica e anódica de cada voltamograma. Eletrólito: H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} saturado com O_2 . Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} . Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm. As barras de erros representam os desvios experimentais de pelo menos três experimentos realizados independentemente. 77

Figura 25 – $\text{MoN} + \text{Mo}_2\text{C}$ (molibdato) + Vulcan. (a) Sinal do anel polarizado a 1,3 V vs. RHE: detecção da formação de íons peróxido. (b) Curvas de polarização para a ORR, obtidas a 1600 rpm. Curva verde: antes de 1000 ciclos. Curva vermelha: depois do teste de estabilidade. (c) Curvas de polarização para a ORR, obtidas a 400, 900, 1600 e 2500 rpm. (d) Curvas de Koutechy-Levich para a ORR. Eletrólito: H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} saturado com O_2 . Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} 79

Figura 26 – Difrátogramas de Raios X obtidos para δ Ta-O (PDF# 00-019-1299) e Ta_3N_5 (PDF# 00-019-1291). 80

Figura 27 – Curvas de ORR obtidas pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos obtidos sob atmosfera de Ar. Eletrólito: H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} saturado com O_2 . Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} . Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm. 81

Figura 28 – Difrátogramas de Raios X obtidos para Ta-ON (3h) e Ta-ON (6h) (δ Ta-O: PDF# 00-019-1299; Ta ₃ N ₅ : PDF# 00-019-1291; TaON: PDF# 00-020-1235).....	82
Figura 29 – Refinamento de Rietveld do Ta-ON (3h). Difrátograma experimental (vermelho), calculado (preto), diferença (experimental-calculado, cinza) e posições de Bragg das fases identificadas (azul).....	83
Figura 30 – Curvas de ORR obtidas pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos obtidos sob atmosfera de Ar (a) Carbono Vulcan, Ta-ON (3h) e Ta-ON (6h) misturados com carbono, (b) Carbono Vítreo e Ta-ON (3h) puro. Eletrólito: H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ saturado com O ₂ . Velocidade de varredura: 5 mV s ⁻¹ . Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm.	84
Figura 31 – (a) Voltametrias cíclicas e (b) ORR – 1600 rpm, obtidas para Pt/Ta-ON (3h) 20 e 50 wt% de platina e, Pt/Ta-ON (3h) 20 wt% + Vulcan. Eletrólito: H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ saturado com Ar ou O ₂ . Velocidade de varredura: 5 mV s ⁻¹	85
Figura 32 – Difrátogramas de Raios X obtidos para Ta-CNO, Ti-Ta-ON e Nb-Ta-ON (TaC _x N _y : PDF# 00-089-3691; Ta _x O _y : PDF# 00-019-1299 e 00-089-4772; Ta _x N _y : PDF# 00-019-1291, e 00-039-1485; TaON: PDF# 00-020-1235).....	87
Figura 33 – Curvas de ORR obtidas pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos obtidos sob atmosfera de Ar (a) Nb-Ta-ON, Ta-CNO, Ta-ON (3h) e Ti-Ta-ON misturado com carbono, (b) Nb-Ta-ON, Ta-ON (3h) e Ti-Ta-ON puro. Eletrólito: H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ saturado com O ₂ . Velocidade de varredura: 5 mV s ⁻¹ . Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm.	88
Figura 34 – Atividade da ORR em função da massa de catalisador colocado no disco de carbono vítreo. As curvas utilizadas foram obtidas primeiramente pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos obtidos sob atmosfera de Ar e posteriormente, pela média entre a corrente catódica e anódica de cada voltamograma. Eletrólito: H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ saturado com O ₂ . Velocidade de varredura: 5 mV s ⁻¹ . Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm. As barras de erros representam os desvios experimentais de pelo menos três experimentos realizados independentemente.	89
Figura 35 – Atividade específica da ORR em Ta-ON (3h) e Ti-Ta-ON (utilizando as áreas superficiais presentes na Tabela 9). As curvas utilizadas foram obtidas primeiramente pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos obtidos sob atmosfera de Ar e posteriormente, pela média entre a corrente catódica e anódica de cada voltamograma. Eletrólito: H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ saturado com O ₂ . Velocidade de varredura: 5 mV s ⁻¹ . Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm.	91
Figura 36 – (a) imagem de BF-TEM de Ti-Ta-ON; (b e d) imagens de ADF-STEM de Ti-Ta-ON; (c) resultados de EDS, provenientes da varredura linear mostrada na imagem (b); (e) resultados normalizados de EELS, provenientes da varredura linear mostrada na imagem (d).	93
Figura 37 – Difrátogramas de Raios X obtidos para (a) TiO ₂ , (b) Ta ₂ O ₅ e (c) Ta ₂ O ₅ +TiO ₂	95
Figura 38 – Curvas de ORR obtidas pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos realizados em eletrólito saturado com Ar. Eletrólito: H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ saturado com O ₂ . Velocidade de varredura: 5 mV s ⁻¹ . Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm.	96
Figura 39 – Curvas de ORR obtidas pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos realizados em eletrólito saturado com Ar. Eletrólito: H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ saturado com O ₂ . Velocidade de varredura: 5 mV s ⁻¹ . Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm.	97

Figura 40 – Difratoograma de Raios X obtidos para Ta-CN.	98
Figura 41 – Refinamento de Rietveld do Ti-CN. Difratoograma experimental (vermelho), calculado (preto), diferença (experimental-calculado, cinza) e posições de Bragg das fases identificadas (azul). <i>Inset</i> : gráfico circular contendo a porcentagem de cada fase presente no Ti-CN.	99
Figura 42 – Curvas de ORR obtidas pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos realizados em eletrólito saturado com Ar. Eletrólito: H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ saturado com O ₂ . Velocidade de varredura: 5 mV s ⁻¹ . Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm.	100
Figura 43 – Curvas de ORR obtidas pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos realizados em eletrólito saturado com Ar. Eletrólito: H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ saturado com O ₂ . Velocidade de varredura: 5 mV s ⁻¹ . Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm.	101
Figura 44 – (a) Comparação entre os voltamogramas cíclicos obtidos para Ta-CN, 20 wt% Pt/Ta-CN e 20 wt% Pt/C. Eletrólito: H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ saturado com Ar; (b) Curvas de ORR (1600 rpm) obtidas pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos realizados em eletrólito saturado com Ar. Eletrólito: H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ saturado com O ₂ . Velocidade de varredura: 5 mV s ⁻¹	102
Figura 45 – (a) Comparação entre os voltamogramas cíclicos obtidos para Ti-CN, 20 wt% Pt/Ti-CN e 20 wt% Pt/C. Eletrólito: H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ saturado com Ar; (b) Curvas de ORR (1600 rpm) obtidas pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos realizados em eletrólito saturado com Ar. Eletrólito: H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ saturado com O ₂ . Velocidade de varredura: 5 mV s ⁻¹	104
Figura 46 – Ilustração das regiões de dessorção de hidrogênio na superfície da platina integradas para cálculo de área superficial.	105
Figura 47 – Comparação entre os voltamogramas cíclicos obtidos ao longo do teste de estabilidade em (a) 20 wt% Pt/C e (b) 20 wt% Pt/Ti-CN. Eletrólito: H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ saturado com N ₂ . Velocidade de varredura: 20 mV s ⁻¹ . Sem rotação do eletrodo.	106
Figura 48 – Perda de ECSA para 20 wt% Pt/Ti-CN vs. 20 wt% Pt/C durante a simulação de liga/desliga, seguindo o protocolo estabelecido na FCCJ. Eletrólito: H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ saturado com N ₂ . Velocidade de varredura: 20 mV s ⁻¹ . Sem rotação do eletrodo.	108
Figura 49 – Detecção de massa (m/z = 44) por DEMS <i>on-line</i> em célula de eletrólito em fluxo (H ₂ SO ₄ 2 mol L ⁻¹ , 0,5 mL min ⁻¹). (a) Cronoamperometria: 0,5 – 1,5 V vs. RHE, passos de 0,1 V e permanência de 60 s em cada; (b) e (c) Voltametrias cíclica: 0,05 – 1,2 V, a 20 mV s ⁻¹	111
Figura 50 – Imagens de TEM para 20 wt% Pt/C (a, c, e) antes e (b, d, f) depois do teste de estabilidade apresentado na Figura 48.	113
Figura 51 – Imagens de TEM para 20 wt% Pt/Ti-CN (a, c, e) antes e (b, d, f) depois do teste de estabilidade apresentado na Figura 48.	115
Figura 52 – Imagem de TEM para 20 wt% Pt/Ti-CN depois do teste de estabilidade apresentado na Figura 48.	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tamanho dos cristalitos (nm) dos materiais estudados, obtidos por meio do método de Rietveld.....	51
Tabela 2 – Tamanho dos cristalitos (nm) dos materiais estudados, obtidos por meio do método de Rietveld.....	51
Tabela 3 – Tamanho dos cristalitos (nm) dos materiais estudados, obtidos por meio do método de Rietveld.....	54
Tabela 4 – Composição dos materiais estudados obtida por EDS.....	55
Tabela 5 – Composição (%) e tamanho dos cristalitos (nm) dos materiais estudados, obtidos por meio do método de Rietveld.	71
Tabela 6 – Composição (%) e tamanho dos cristalitos (nm) do material estudado, obtidos por meio do método de Rietveld.	72
Tabela 7 – Composição (%) e tamanho dos cristalitos (nm) dos materiais estudados, obtidos por meio do método de Rietveld.	75
Tabela 8 – Composição (%) e tamanho dos cristalitos (nm) dos materiais estudados, obtidos por meio do método de Rietveld.	83
Tabela 9 – Áreas superficiais, determinadas por BET, dos materiais formados por tântalo e titânio e do carbono Vulcan utilizado nos testes eletroquímicos.....	90

LISTA DE SIGLAS

URFC	<i>Unitized Regenerative Fuel Cell</i>
GDL	<i>Gas Diffusion Layer</i>
OER	<i>Oxygen Evolution Reaction</i>
ORR	<i>Oxygen Reduction Reaction</i>
LOER	<i>Lattice Oxygen Evolution Reaction</i>
XANES	<i>X-Ray Absorption Near Edge Structure</i>
XAS	<i>X-Ray Absorption Spectroscopy</i>
TOF	<i>Turnover Frequency</i>
DFT	<i>Density Function Theory</i>
CNT	<i>Carbon Nanotube</i>
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
HER	<i>Hydrogen Evolution Reaction</i>
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
EDS	<i>Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
RHE	<i>Reversible Hydrogen Electrode</i>
RDE	<i>Rotating Disk Electrode</i>
TPR	<i>Temperature Programmed Reduction</i>
RRDE	<i>Rotating Ring-Disk Electrode</i>
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
ADF-STEM	<i>Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy</i>
EELS	<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i>
FCCJ	<i>Fuel Cell Commercialization Conference of Japan</i>
ECSA	<i>Electrochemically Active Surface Area</i>
DEMS	<i>Differential Electrochemical Mass Spectrometry</i>
EXAFS	<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>
XPS	<i>X-ray Photoelectron Microscopy</i>
bcc	<i>body centered cubic</i>
fcc	<i>face centered cubic</i>
hcp	<i>hexagonal close packed</i>
DOS	<i>Density of States</i>

PPMS	<i>Physical Properties Measurement System</i>
BF-TEM	<i>Bright-Field Transmission Electron Microscopy</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Células a combustível regenerativas e reformadores eletroquímicos	15
1.2 Eletrocatalisadores bifuncionais para a ORR e OER em meio alcalino	18
1.2.1 Óxidos de manganês-cobalto (MnCo_2O_4)	21
1.3 Eletrocatalisadores alternativos para a ORR em eletrólito ácido	23
1.3.1 Carbetos e nitretos de molibdênio ($\text{Mo}_2\text{C-MoN}$).....	23
1.3.2 Oxinitretos de tântalo (Ta-ON)	25
1.4 Suportes alternativos ao carbono para a ORR em eletrólito ácido	27
1.4.1 Carbonitretos de tântalo e titânio (Ta-CN e Ti-CN).....	27
2 OBJETIVOS.....	29
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
PARTE I	30
Eletrocatalisadores bifuncionais para a ORR e OER em meio alcalino	30
3.1 Óxidos de manganês-cobalto (MnCo_2O_4).....	30
3.1.1 Preparação dos eletrocatalisadores.....	30
3.1.1.1 $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$.....	30
3.1.1.2 $\text{Au/MnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$	30
3.1.1.3 MnCo_2O_4	31
3.1.1.4 $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{Au}$.....	31
3.1.1.5 SnO_2/Au	31
3.1.1.6 Au/C e Pt/C	31
3.1.2 Caracterização dos eletrocatalisadores.....	32
3.1.3 Experimentos eletroquímicos	32
PARTE II	34
Eletrocatalisadores alternativos para a ORR em eletrólito ácido	34
3.2 Carbetos e nitretos de molibdênio ($\text{Mo}_2\text{C-MoN}$)	34

3.2.1	Preparação dos eletrocatalisadores.....	34
3.2.1.1	Mo ₂ C.....	34
3.2.1.2	Nitreção de Mo ₂ C	35
3.2.1.3	Mo _x N _y	36
3.2.1.4	MoN	36
3.2.2	Caracterização dos eletrocatalisadores.....	37
3.2.3	Experimentos eletroquímicos	37
3.2.3.1	Testes eletroquímicos	37
3.2.3.2	Testes de estabilidade.....	38
3.3	Oxinitretos de tântalo (Ta-ON)	38
3.3.1.	Preparação dos eletrocatalisadores.....	38
3.3.1.1	Ta-ON	38
3.3.1.2	Ta-ON + Ti ou Nb.....	39
3.3.1.3	Ta-O.....	39
3.3.1.4	Ta ₃ N ₅	39
3.3.1.5	Ta-CNO	40
3.3.1.6	Pt/Ta-ON	40
3.3.2	Caracterização dos eletrocatalisadores.....	41
3.3.3	Experimentos eletroquímicos	41
PARTE III		42
	Suportes alternativos ao carbono para a ORR em eletrólito ácido	42
3.4	Carbonitretos de tântalo e titânio (Ta-CN e Ti-CN).....	42
3.4.1	Preparação dos eletrocatalisadores.....	42
3.4.1.1	Síntese I: carbonitretos de tântalo, titânio e tântalo+titânio	42
3.4.1.2	Síntese II: carbonitretos de tântalo e titânio.....	43
3.4.1.3	Oxidação parcial dos materiais dos itens 3.4.1.1 e 3.4.1.2.....	43
3.4.1.4	Carbono e carbonitretos como suportes para a platina.....	44

3.4.2 Caracterização dos eletrocatalisadores.....	44
3.4.3 Experimentos eletroquímicos	44
3.4.3.1 Testes eletroquímicos	44
3.4.3.2 Testes de estabilidade: Pt/C e Pt/Ti-CN	45
3.4.3.3 Monitoramentos da formação de CO ₂ por Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial <i>on-line</i>	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
PARTE I	49
Eletrocatalisadores bifuncionais para a ORR e OER em meio alcalino	49
4.1 Óxidos de manganês-cobalto (MnCo ₂ O ₄).....	49
PARTE II	65
Eletrocatalisadores alternativos para a ORR em eletrólito ácido	65
4.2 Carbetos e nitretos de molibdênio (Mo ₂ C-MoN)	65
4.3 Oxinitretos de tântalo (Ta-ON)	79
PARTE III	94
Suportes alternativos ao carbono para a ORR em eletrólito ácido	94
4.4 Carbonitretos de tântalo e titânio (Ta-CN e Ti-CN).....	94
5 CONCLUSÕES	117
REFERÊNCIAS.....	119

1 INTRODUÇÃO

1.1 Células a combustível regenerativas e reformadores eletroquímicos

A demanda cada vez maior por combustíveis (energia química) e por energia elétrica tem sido a força motriz para pesquisas por dispositivos eficientes para a eletroconversão de forma reversível entre energia química/energia elétrica (1). Neste contexto, dispositivos eletroquímicos que transformam energia química em energia elétrica ou vice-versa, como eletrolisadores de água (ou de outra molécula de interesse, com alto conteúdo de hidrogênio, como íons borohidreto (2), hidrazina ou ácido fórmico) e células a combustível (por exemplo, H_2 /ar) ganham destaque. A aplicação final é, principalmente, relacionada com a geração de energia para hospitais, centrais de processamento e armazenamento de dados, veículos elétricos *plug-in* e equipamentos eletrônicos. A espontaneidade de uma reação química depende da variação da energia de Gibbs (ΔG) (3). Se $\Delta G < 0$, o sistema pode proporcionar, espontaneamente, trabalho elétrico útil transformando energia química em energia elétrica, sendo denominado célula galvânica (pilhas, baterias e células a combustível). Por outro lado, se $\Delta G > 0$, é necessário fornecer energia, por uma fonte externa, para que ocorra uma reação química não espontânea, sendo denominado células eletrolíticas (eletrolisadores de água e processos de carga de baterias).

Um eletrolisador ou reformador eletroquímico é um dispositivo eletrolítico onde há a decomposição da água, ou outro combustível, em hidrogênio e oxigênio, ou hidrogênio e outro produto final (N_2 , BO_2^- e CO_2 , para hidrazina, borohidreto e ácido fórmico, respectivamente) por meio da aplicação de uma diferença de potencial. Assim, este dispositivo pode ser usado para a produção de H_2 molecular para a indústria química ou, por exemplo, suprir a demanda de combustível requerida para o acionamento de células a combustível (4). Uma célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que opera como uma bateria convencional, com a exceção de que os combustíveis são supridos externamente à célula ao invés de fazerem parte de sua constituição. Neste caso, tem-se um fluxo externo de elétrons, gerados por meio da reação de oxidação de um combustível como, por exemplo, H_2 e redução de um oxidante como, por exemplo, o O_2 . Os prótons formados no ânodo são transportados ao cátodo, onde reagem formando água. Portanto, estes dispositivos podem ser utilizados como fontes de energia elétrica.

Especificamente para o caso do ciclo da água, a união entre estes dois dispositivos, formando uma única célula poderia, portanto, trazer vantagens relacionadas à diminuição de volume e custo total do equipamento. Neste cenário, são crescentes as pesquisas relacionadas à utilização de uma única célula, que pode operar como eletrolisador e como célula a combustível. Este dispositivo eletroquímico é chamado de Célula a Combustível Regenerativa Unificada (URFC – *Unitized Regenerative Fuel Cell*). Nas URFCs, o hidrogênio molecular produzido durante o ciclo de carga é armazenado e direcionado de volta para o dispositivo quando este é operado em modo de célula a combustível (circuito fechado). Sendo assim, a URFC pode produzir energia complementar, quando necessário, e ser recarregada em períodos em que há pouca utilização de energia elétrica (dispositivo recarregável). Ademais, como uma extensão de funcionamento, pode ser utilizada somente como reator eletroquímico para produção de hidrogênio molecular (eletrolisador) ou como célula a combustível, no caso em que é abastecida externamente (circuito aberto), de acordo com a necessidade.

No eletrolisador, a corrente elétrica aplicada oxida a água no ânodo (Equação 1) e reduz H^+ no cátodo (Equação 2) em meio ácido.

Em meio alcalino, íons hidroxilas são oxidados no ânodo (Equação 3) e moléculas de água são reduzidas no cátodo (Equação 4).

No caso da operação como uma célula galvânica, têm-se as mesmas reações apresentadas acima, mas seguindo as vias inversas. Em ambos os casos, combinando-se cada semi-reação se tem a reação global de decomposição da água em hidrogênio e oxigênio (Equação 5). Esses gases são armazenados e, posteriormente, na célula a combustível, são recombinados gerando água e energia.

No caso das URFCs, que operam com o ciclo da água, os eletrocatalisadores devem possuir bifuncionalidade, ou seja, serem ativos para a eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio, redução de oxigênio e desprendimento de hidrogênio e oxigênio. A Figura 1 mostra a esquematização das reações eletroquímicas que ocorrem na URFC em meio alcalino. No modo de célula a combustível, a membrana trocadora de prótons combina oxigênio e hidrogênio, produzindo água e eletricidade. Já no modo de eletrolisador, eletricidade e água são combinadas para gerarem hidrogênio e oxigênio. Basicamente, as URFCs assemelham-se com as células a combustível convencionais, tendo os eletrodos com eletrocatalisadores no cátodo e ânodo, camadas de difusão de gás (GDL – *Gas Diffusion Layer*) e eletrólitos poliméricos trocadores de prótons (H⁺, por exemplo, Nafion®), para o caso de eletrólito ácido, ou de troca de ânions (OH⁻), para o caso de eletrólito alcalino.

Figura 1 – Esquematização da célula a combustível regenerativa unificada H₂/O₂.

Fonte: Autoria própria.

Para as URFCs o desafio central está relacionado com o desenvolvimento de eletrocatalisadores com alta atividade e estáveis para o eletrodo de oxigênio (reações de desprendimento (OER – *Oxygen Evolution Reaction*) e de redução de oxigênio (ORR – *Oxygen Reduction Reaction*) – vias direta e inversa das Equações 1 e 3). Para os reformadores eletroquímicos, o desafio está associado com a obtenção de

eletrocatalisadores eficientes para a oxidação total do combustível utilizado. Para o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores é importante o conhecimento de, pelo menos, parte do mecanismo e da etapa determinante de velocidade da reação. Com base na etapa determinante de velocidade e sabendo-se que o processo eletrocatalítico envolve quebra e formação de ligações, a escolha dos metais constituintes dos eletrocatalisadores deve seguir o Princípio de Sabatier, que pode ser mostrado através de uma curva do tipo *Volcano* (5,6). O Princípio de Sabatier estabelece que um catalisador ideal deve interagir com seus reagentes de maneira balanceada, ou seja, a adsorção do reagente na superfície do catalisador não deve ser muito forte, para que não seja difícil a quebra dessa ligação e, também, não deve ser muito fraca, para que a reação aconteça (7,8).

1.2 Eletrocatalisadores bifuncionais para a ORR e OER em meio alcalino

Nos materiais atualmente investigados, a separação dos potenciais de início das reações de redução e desprendimento de oxigênio é de aproximadamente 0,6 V. No entanto, é necessário diminuir esta diferença de potencial para menos de 0,3 V (9) para que o potencial de início do desprendimento de oxigênio não seja tão alto para não oxidar (ou degradar) o eletrocatalisador. O comportamento catalítico dos eletrocatalisadores nos eletrodos bifuncionais para oxigênio é afetado pela natureza do metal, efeitos sinérgicos quando em combinações metálicas, tamanho das nanopartículas e interação com o suporte.

Em vista das características desejáveis para um catalisador bifuncional e sabendo-se que (i) a reação de redução de oxigênio é lenta quando comparada a outras reações eletródicas e (ii) metais como platina, irídio e rutênio possuem elevados custos, é crescente o número de estudos relacionados com a diminuição da quantidade utilizada destes metais. Adicionalmente, tem-se a busca por materiais constituídos por metais não nobres com alta atividade para utilização em meio alcalino, com base em curvas do tipo *Volcano* (Princípio de Sabatier) (5,7,8).

Muitas reações possuem cinética, inerentemente, mais rápidas em meio alcalino do que em meio ácido, como é o caso da ORR. Além do mais, diferentemente do meio ácido, o meio alcalino não restringe a utilização de metais nobres como eletrocatalisadores. Isso é evidenciado nos diagramas de potencial-pH (Diagramas de *Pourbaix*), que são gráficos representativos das fases estáveis de materiais em

diferentes pHs em um sistema eletroquímico. De acordo com esses diagramas, em elevados pHs, são muitos os materiais que se mostram estáveis em uma ampla faixa de potencial. Entretanto, estudos mostraram que todos os óxidos metálicos são instáveis em potenciais onde a OER acontece, independentemente do pH do eletrólito utilizado (10) e que, portanto, a estabilidade desses óxidos metálicos, predita em seus respectivos diagramas de *Pourbaix*, é somente observada uma vez que para a construção desses diagramas, a pressão parcial de oxigênio é considerada em equilíbrio em qualquer potencial. Além disso, concomitantemente à OER, ocorrem outras reações tais como a dissolução química do óxido metálico e a reação de desprendimento de oxigênio proveniente da rede do óxido metálico, a qual é conhecida como LOER (*Lattice Oxygen Evolution Reaction*) e dada pela Equação 6, considerando um óxido metálico do tipo MO_n .

De acordo com a literatura (10), sob condições de desprendimento de oxigênio, a energia livre de Gibbs (ΔG) da LOER é igual ou mais negativa do que o ΔG da OER e, portanto, termodinamicamente, o óxido metálico não pode ser estável nestas condições.

Apesar de não exigir a utilização de metais nobres como catalisador, em uma ampla faixa de potencial, as células a combustível operadas em meio alcalino possuem a desvantagem de formar carbonato de potássio, devido à reação entre o dióxido de carbono (CO_2) presente no ar e o eletrólito (KOH, por exemplo). A presença do carbonato diminui a condutividade iônica, bloqueia os sítios catalíticos e diminui a difusão do oxigênio, levando a uma perda de desempenho do dispositivo. Diante disso, um método direto para prevenir a degradação, devido à carbonatação do eletrólito, é evitar o acesso de CO_2 no eletrodo. Sendo assim, vem sendo crescente a busca por materiais ou meios que previnam esse acesso. Materiais como zeólitas ou soluções de K_2CO_3 (11) vêm sendo usados como absorvedores de CO_2 , os quais podem ser regenerados sem muitos gastos. Alternativamente, é possível a confecção de eletrodos nanoestruturados, tais como a combinação entre Ag e ZrO_2 , que permitem a passagem de O_2 pela interface do eletrólito, porém bloqueiam a passagem de CO_2 .

Em meio alcalino, a ORR pode ser representada como:

Mecanismo direto

Equação 7

A ORR também pode seguir a via de 2 elétrons, formando peróxido:

Equação 8

Seguido pela reação de redução do íon peróxido

Equação 9

Ou por reação de desproporcionamento

Equação 10

Para a OER, o mecanismo geral, mais aceito, pode ser descrito pelos seguintes passos:

Equação 11

Equação 12

Equação 13

Para a ORR, em eletrocatalisadores modelo como a platina, evidências sugerem que a primeira transferência de carga ou a adsorção de O_2 com a simultânea transferência de carga e adição de um próton é a etapa determinante de velocidade. Portanto, a reação envolvendo 4 elétrons deve levar a quebra da ligação O–O e a formação da ligação O–H (Equações 14 e 15). Assim, um eletrocatalisador com alta atividade para esta reação, envolvendo 4 elétrons, deve apresentar uma estrutura eletrônica que conduza à uma força de adsorção que permita um balanço entre essas duas tendências opostas (12,13).

Equação 14

Equação 15

(Que são vias opostas de quebra e formação de ligação: $\text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}$ e $\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{OH}$)

Sendo assim, um eletrocatalisador metálico bifuncional deve apresentar alta atividade para os passos da OER e, ainda, permitir o balanço entre as tendências opostas para a ORR. Atualmente, os melhores eletrocatalisadores para a reação de redução de oxigênio demonstram baixo desempenho para a OER; o inverso também

se comprova, ou seja, os melhores catalisadores para OER apresentam baixo desempenho para ORR, o que resulta numa diminuição da eficiência de conversão.

1.2.1 Óxidos de manganês-cobalto (MnCo_2O_4)

Diante deste desafio, tem-se aumentado a busca por materiais bifuncionais, eficientes e não nobres, tais como óxidos de metais de transição com estruturas do tipo espinélio e perovskitas (14,15). Eletrocatalisadores formados por óxidos de manganês para a ORR, tanto para aplicações em células a combustível como em baterias metal/ar, foram investigados em vários trabalhos (14,16). Por serem uma alternativa viável quando comparados com os metais nobres, materiais compostos por manganês vêm sendo amplamente pesquisado. Além disso, na natureza, o catalisador envolvido na quebra da água tem o Mn como centro ativo, o que inspira estudos envolvendo compostos sintéticos com este metal. Estudos do uso de MnO_2 como eletrocatalisador no cátodo relataram que a redução de O_2 é mediada pelo par redox Mn(IV)/Mn(III) e, recentemente, essas espécies formadas foram evidenciadas por XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) *in situ*, utilizando radiação síncrotron. Neste caso, dois fatores principais influenciaram a atividade catalítica: (i) a adsorção da molécula de O_2 foi facilitada pela presença de estruturas que possuíam arranjos com a distância entre os sítios ativos próxima da distância O–O (~ 0,12 nm); (ii) houve influência direta do par redox Mn(IV)/Mn(III) devido à força ou distância de ligação Mn–O nos diferentes arranjos cristalográficos.

Baseados em resultados experimentais (14) um dos mecanismos propostos para a ORR em óxidos de manganês, envolve o par redox Mn(IV)/Mn(III) , e pode ser representado como:

Mecanismo envolvendo 4 elétrons:

(No mecanismo envolvendo 2 elétrons, não há a quebra da ligação O–O, não mostrado; e edv = etapa determinante de velocidade)

Outro estudo (17) utilizou a técnica de XAS (*X-Ray Absorption Spectroscopy*) *in situ* para investigar as fases ativas do MnO_x durante a ORR e a OER. Para o caso da ORR, foi identificado uma fase desordenada composta por $\text{Mn}_3^{\text{II,III,IV}}\text{O}_4$ e durante a reação de desprendimento de oxigênio foi identificado uma mistura de duas fases de MnO_x . Para a OER, estudando filmes com diferentes espessuras, os resultados mostraram, que esta reação deve ocorrer em toda a estrutura do eletrocatalisador.

A presença de ouro parece ser uma solução interessante para o aumento da condutividade e da atividade geral de eletrocatalisadores formados por óxidos de metais de transição (pouco condutores) (18). Trabalhos recentes (19) mostraram que, a presença de ouro em MnO_x ou no eletrólito foi a responsável pelo aumento da atividade da OER, com uma frequência de troca (TOF – *Turnover Frequency*) de uma ordem de magnitude maior do que para o óxido puro (MnO_x). Essa melhora da atividade foi relacionada à contribuição local do ouro em alguns sítios catalíticos do óxido durante a OER. Além disso, estudos pela teoria do funcional da densidade (DFT – *Density Function Theory*) (20) mostraram que a presença de Au tem a tendência de melhorar o sobrepotencial para a OER em óxidos de manganês (MnO_2 e Mn_2O_3), sendo essa melhora somente observada em alguns sítios catalíticos.

O desafio central para materiais formados por óxidos de manganês é a obtenção de catalisadores com alta atividade para a OER e para a ORR e que sejam estáveis em altos potenciais. Neste contexto de óxidos, estudos recentes utilizando LaNiO_3 ou LaCoO_3 (21) mostraram haver um efeito sinérgico entre estes catalisadores, uma vez que a atividade do material com lantânio foi superior à atividade deles separadamente. Além disso, foi mostrado que, embora após cem ciclagens tenha ocorrido a degradação do material, este se reativou para as reações de ORR e OER (com atividade superior ao primeiro ciclo realizado) após seis dias em circuito aberto imerso em KOH 6 mol L^{-1} . Esta melhora na atividade foi relacionada a intercalação de íons K^+ na estrutura do óxido de manganês, porém maiores investigações ainda são necessárias. Nesta mesma linha, outro trabalho (22) mostrou que a introdução de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ em MnO_x/C melhorou a distribuição do óxido de manganês, o que contribuiu para a presença de mais espécies do tipo MnOOH na superfície e por consequência, maior atividade com respeito a ORR.

Trabalhos empregando espinélios de $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ com diferentes valências, mostraram que este catalisador possui atividade catalítica para as reações de redução e desprendimento de oxigênio, porém a OER pode ser inibida dependendo da

quantidade de manganês utilizada (23). Nesta mesma linha, estudos recentes do espinélio $\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.9-x}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ (24) mostraram ser promissor o uso deste eletrocatalisador para ambas reações (ORR e OER). Porém, ainda são grandes os desafios, uma vez que a estrutura superficial, a quantidade e o tipo de metal dopante, ainda precisam ser estudados. Portanto, busca-se o desenvolvimento de eletrocatalisadores bifuncionais provenientes de metais não nobres que tenham eficiência, desempenhos superiores para a OER e ORR e, para que possam ser utilizados em células a combustível regenerativas.

1.3 Eletrocatalisadores alternativos para a ORR em eletrólito ácido

1.3.1 Carbetos e nitretos de molibdênio (Mo_2C - MoN)

Carbetos e nitretos de metais de transição têm apresentado desempenho satisfatório em células a combustível de baixa temperatura, devido às suas propriedades eletrocatalíticas (25). Isso porque a formação de ambos os materiais leva a mudanças na rede metálica, na distância metal-metal e no centro da banda d, deixando-os com propriedades diferentes daquelas de seus metais puros constituintes (26).

Os carbetos metálicos são obtidos a partir da incorporação de átomos de carbono na rede do metal. No caso do molibdênio, quando comparada a sua atividade com a atividade de seu carbeto para a ORR, por exemplo, o carbeto mostra certa atividade para a ORR, a qual é maior do que no metal (27). Estudos mostraram haver dependência entre a estrutura dos carbetos com suas atividades para a ORR (26). A atividade para a reação de redução de oxigênio do carbeto $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}/\text{C}$, de estrutura hexagonal, foi maior do que o carbeto $\delta\text{-MoC}/\text{C}$, de estrutura cúbica. Estes resultados, associados a estudos teóricos em planos específicos desses dois carbetos, foram relacionados a dissociação automática das moléculas de oxigênio ao se adsorverem na superfície do $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}/\text{C}$. Embora, em meio aquoso haja uma competição entre a adsorção de O_2 e H_2O , prejudicando, portanto, a dissociação de O_2 no carbeto. Diante disso, tanto a teoria quanto os experimentos indicam que os carbetos são bons candidatos a suporte de catalisadores (26,27). Experimentos em $\text{Pt}/\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNT}$ (platina suportada em um compósito de carbeto de molibdênio e nanotubos de carbono (CNT – *Carbon Nanotube*)) mostraram que este material apresenta maior

área superficial eletroquimicamente ativa e menor *onset* para a ORR quando comparado a Pt/CNT e, embora a estabilidade deste suporte não tenha sido testada, acredita-se que esta possa ser afetada uma vez que o carbeto de molibdênio se oxida em baixos sobrepotenciais (25,27).

Nos nitretos metálicos, os átomos de nitrogênio ocupam os interstícios formados pelos átomos do metal, de maneira que quanto menor o átomo, mais instável é seu nitreto, uma vez que dificulta a acomodação intersticial do nitrogênio na rede metálica (25). Nitretos de metais de transição, principalmente nitretos de molibdênio, vêm sendo estudados como promissores catalisadores para a ORR.

A atividade catalítica de Mo₂N/C foi estudada para a ORR (28). O potencial de início da reação foi de 0,46 V vs. SCE, o número de elétrons calculados, por meio da equação de Koutechy-Levich, foi de aproximadamente 4 e⁻ e quando utilizado como cátodo de uma célula unitária, este material foi pouco degradado em um período de 60 horas. Esses resultados indicam que esse nitreto pode ser um promissor candidato como cátodo de células a combustível do tipo PEM (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Entretanto, estudos recentes (29) mostraram haver dependência entre a atividade para a ORR, a estrutura dos nitretos e o estado de oxidação do molibdênio. Os resultados para a ORR em δ-MoN, Mo₅N₆ e Co_{0,6}Mo_{1,4}N₂, todos de estrutura hexagonal, foram melhores em termos de *onset* da reação e da densidade de corrente atingida do que o Mo₂N, de estrutura cúbica, o qual em alguns estudos mostrou ser um bom catalisador. Foi proposto que a melhora da atividade desses nitretos com estrutura hexagonal está relacionada a presença de Mo⁺³ nos sítios octaédricos dessa estrutura. Entretanto, ainda não há a confirmação dessa hipótese, de maneira que mais estudos precisam ser realizados visando identificar os sítios ativos dos nitretos para a ORR.

Estudos empregaram proteína de soja e molibdato de amônio para sintetizar uma mistura de cristais de β-Mo₂C e γ-Mo₂N (30). O material obtido, chamado de Mo₁Soy, apresentou boa atividade para a reação de desprendimento de hidrogênio (HER – *Hydrogen Evolution Reaction*), além de ser bastante estável em meio ácido. Além disso, a atividade do Mo₁Soy para a HER foi superior à atividade da mistura física de Mo₂C/C + Mo₂N/C, o que foi atribuído ao efeito sinérgico entre essas duas fases, onde a produção de hidrogênio a partir da água pode ter sido facilitada pela presença de carbono e nitrogênio próximos aos centros catalíticos do molibdênio. Embora esse estudo tenha empregado nitreto + carbeto de molibdênio como

catalisador para a HER, foi visto que esses materiais separadamente apresentaram atividade catalítica para a ORR, o que motiva o estudo da mistura desses catalisadores para a ORR, com vista em suas propriedades eletrocatalíticas acima mencionadas.

1.3.2 Oxinitretos de tântalo (Ta-ON)

Materiais com alta estabilidade são essenciais, visto que cátodos de células a combustível são usados em ambientes ácidos e alcalinos. Sabendo-se que, nitretos de metais de transição são usados para prevenir corrosão e que, os óxidos metálicos dos grupos 4 e 5, da tabela periódica, apresentam alta estabilidade em meio ácido, espera-se que nitretos, óxidos e oxinitretos dos metais dos grupos 4 e 5 sejam estáveis em meios ácido e oxidativo.

Assim como outros elementos desse grupo, o tântalo tem se mostrado um bom candidato para a reação de redução de oxigênio, possuindo seu maior estado de oxidação no óxido de tântalo (Ta_2O_5). Esse óxido apresenta um grande *bandgap* (3,9 eV) (31), pois seu último nível preenchido na banda de valência está distante do nível de Fermi, o que torna esse material um isolante elétrico e, portanto, inviável para a utilização como eletrocatalisador ou suporte, dificultando assim a ocorrência da ORR nesse material. Sendo assim, é de extrema importância a modificação da densidade de elétrons do óxido de tântalo para a obtenção de um material condutor e/ou que apresente sítios catalíticos ativos para a ORR. Essas mudanças são feitas por meio da adição de outros elementos e/ou introdução de defeitos de superfície neste óxido.

Materiais compostos por oxinitreto de tântalo (TaON) e nitreto de tântalo (Ta_3N_5) foram empregados como fotocatalisadores para a quebra da água (32,33,34,35). Ambos, sob irradiação de luz visível, desprenderam H_2 e O_2 na presença de soluções doadoras ou receptoras de elétrons, respectivamente. Mostrou-se que a capacidade para desprendimento de oxigênio utilizando-se TaON foi muito superior ao Ta_3N_5 , enquanto que o desprendimento de hidrogênio em TaON foi moderadamente maior do que em Ta_3N_5 . Estudos de TaC_xN_y mostraram que a atividade catalítica para a ORR depende significativamente do estado parcial de oxidação do $\text{TaC}_{0.58}\text{N}_{0.42}$ (36). Acredita-se que haja uma força ideal de interação entre o oxigênio e o tântalo na superfície catalítica. Sendo essa interação afetada pela

oxidação do tântalo e, uma vez atingida essa interação ideal, tem-se o aumento da atividade catalítica para a ORR.

Trabalhos (37,38) utilizaram TaON em cátodos de células de eletrólito polimérico e mostraram que Ta₂O₅, TaON e Ta₃N₅ são estáveis em meio ácido. Mostraram ainda que o material TaO_{0.92}N_{1.05} apresenta atividade para a ORR, sendo este um candidato promissor para a substituição da platina. Filmes finos de nitreto de Ta-Ti-Al (39), com diferentes composições metálicas, tiveram maior condutividade em regiões com maiores quantidades de Ti, quando comparadas às regiões ricas em Ta e Al, indicando que baixas quantidades de titânio (cerca de 20 at.%) foram suficientes para a obtenção de um catalisador condutor. Outros estudos mostraram que, dos materiais compostos por Ta_xTi_{1-x}O₂ (x = 0.1, 0.2 e 0.3), Ta_{0.3}Ti_{0.7}O₂ apresentou maior condutividade e área superficial e ao usá-lo como suporte (20% de platina), este foi uma ordem de magnitude mais estável que platina suportada em carbono (40,41). Sendo esse um excelente suporte devido à sua alta resistência à corrosão.

Ao comparar a evolução ao longo dos anos do potencial de *onset* da ORR entre diversos óxidos, oxinitretos e carbonitretos, em um gráfico (42) feito por um grupo de pesquisa de *Yokohama National University*, nota-se que os carbonitretos de tântalo são materiais bastante promissores quando comparados à platina. Entretanto, ainda não se sabe quais são os sítios catalíticos desses materiais e, portanto, para que estes tenham atividade catalítica para a ORR igual ou superior à da platina, é indispensável esse conhecimento.

Como visto, os materiais compostos por tântalo são estáveis e podem contribuir para melhorar a atividade dos catalisadores suportados, uma vez que o próprio suporte apresenta certa atividade catalítica para a ORR. Porém, na maioria dos casos, as rotas sintéticas utilizadas para a obtenção destes materiais exigem elevadas temperaturas (superiores à 1000°C), muitas vezes sob atmosfera de amônia, para a introdução de nitrogênio no material. Mesmo assim, ainda não se tem o controle de síntese para a obtenção dos materiais almejados. Além disso, como mencionado, ainda é pouco compreendido o motivo pelo qual esses compostos são ativos para a reação de redução de oxigênio, o que motiva a investigar esses compostos, no sentido de entender melhor suas estruturas para contribuir na compreensão de suas atividades catalíticas.

1.4 Suportes alternativos ao carbono para a ORR em eletrólito ácido

1.4.1 Carbonitreto de tântalo e titânio (Ta-CN e Ti-CN)

O desenvolvimento de eletrocatalisadores mais ativos para a reação de redução de oxigênio (ORR – *Oxygen Reduction Reaction*) ou suportes mais resistentes do que o carbono é de grande importância para aplicação em dispositivos eletroquímicos, tais como Células a Combustível Regenerativa Unificada (URFC – *Unitized Regenerative Fuel Cell*) e células do tipo PEM (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*).

Dentre todas as dificuldades encontradas para o bom funcionamento e desempenho de células a combustível, sejam elas URFC ou PEMFC, grande parte está relacionada a seus cátodos. Além da baixa cinética da ORR, a qual para ocorrer necessita da aplicação de um alto sobrepotencial (limitando a eficiência de conversão de energia), há dificuldades relacionadas à escolha de um eletrocatalisador estável com alta atividade para essa reação e/ou à escolha de um suporte que seja condutor e estável em altos potenciais. Cátodos com alta estabilidade são fundamentais para essas células a combustível, uma vez que estão expostos a um ambiente ácido e extremamente corrosivo (42). O carbono, que é comumente utilizado como suporte para nanopartículas eletrocatalisadores, devido à sua alta área e condutividade elétrica, sofre corrosão (43,44), principalmente nos potenciais onde a OER ocorre e no processo de liga/desliga das células.

Assim como para os óxidos de tântalo, os óxidos de titânio também apresentam um grande *bandgap* (30), sendo igualmente necessária a modificação da densidade de elétrons desses óxidos para a obtenção de um material condutor e/ou que apresente sítios catalíticos ativos para a ORR. Porém, por serem recentes as investigações desses materiais modificados como eletrocatalisadores e/ou como suportes, ainda não existe um procedimento sistemático para obtenção dos mesmos, tampouco o conhecimento dos sítios ativos necessários para a ocorrência da ORR. Apesar disso, grandes avanços vêm sendo alcançados no que diz respeito a investigação de materiais a base de titânio.

De maneira geral trabalhos mostram que para aumentar a atividade catalítica de oxinitreos e carbonitreos para a ORR, são necessárias mudanças nestes materiais, sejam elas por meio da adição de outros elementos e/ou por meio da

introdução de defeitos superficiais nestes óxidos (36,39,40,41,45). Estudos recentes (46) mostraram que a oxidação parcial de TiCN, formando TiCNO, foi fundamental para a melhora no potencial de *onset* da ORR, sendo este valor próximo a 0,88 V vs. RHE, além de se mostrar estável em meio ácido. Outras investigações (47) mostraram que a oxidação do carbonitreto de titânio comercial ($\text{TiC}_{0,82}\text{N}_{0,23}\text{O}_{0,06}$), levou a formação de um material com baixas quantidades de carbono e nitrogênio ($\text{TiC}_{0,21}\text{N}_{0,01}\text{O}_{1,88}$) e promissor para a ORR (*onset* 0,8 V vs. RHE).

Além do carbonitreto de titânio apresentar boas promessas frente a reação de redução de oxigênio como eletrocatalisador, variações desse material (48,49) também se destacam como promissores suportes substituintes do carbono. Neste contexto, metais como rutênio, irídio e tântalo foram combinados a platina e suportados em TiCN (50), TiC e TiN (51). Estes materiais foram testados como catalisadores bifuncionais para células do tipo URFC. O catalisador mais ativo para a reação de despreendimento de oxigênio (OER – *Oxygen Evolution Reaction*) foi $\text{Pt}_3\text{Ru}/\text{TiCN}$, onde propuseram que o suporte de carbonitreto de titânio foi o responsável pela estabilização da fase ativa e consequente retardamento da dissolução de rutênio no meio. Já $\text{Pt}_3\text{Ir}/\text{TiC}$ apresentou baixo desempenho e estabilidade frente a ORR e OER, enquanto que $\text{Pt}_3\text{Ir}/\text{TiN}$ apesar de possuir boa atividade para ambas as reações, mostrou haver a passivação da superfície de TiN após repetidos ciclos potencioestáticos em meio ácido.

Frente a esses estudos e com base nos resultados obtidos para materiais formados por Ta-ON, esta etapa do trabalho visou o estudo de carbonitreto de titânio e tântalo como eletrocatalisadores e como suportes para a platina, no intuito de contribuir para o avanço do entendimento de suas atividades catalíticas para a ORR, bem como de suas estabilidades como suportes.

2 OBJETIVOS

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo a síntese, a caracterização e o estudo das atividades eletrocatalíticas de eletrocatalisadores nanoestruturados para as reações de redução e de desprendimento de oxigênio em eletrólito alcalino (KOH) e redução de oxigênio em eletrólito ácido (H_2SO_4). Para o meio alcalino, foram considerados eletrocatalisadores formados por MnCo_2O_4 com estrutura do tipo espinélio, decorados com nanopartículas de Au ($\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{Au}$), visando o desenvolvimento de um eletrocatalisador bifuncional para ambas as reações de oxigênio. Já para o meio ácido, foram sintetizados materiais compostos por oxinitretos de tântalo (Ta-ON), nitretos e carbeto de molibdênio ($\text{MoN} + \text{Mo}_2\text{C}$) e carbonitretos de tântalo e titânio (Ta-CN e Ti-CN – como suportes ou não da platina), tendo em vista suas aplicações em cátodos de células a combustível.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

PARTE I

Eletrocatalisadores bifuncionais para a ORR e OER em meio alcalino

3.1 Óxidos de manganês-cobalto (MnCo_2O_4)

3.1.1 Preparação dos eletrocatalisadores

3.1.1.1 $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$

O eletrocatalisador MnCo_2O_4 suportado sobre pó de carbono (Vulcan XC-72R), formado por 20% em massa dos metais de transição sobre carbono (representado por $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ (52)) foi sintetizado via decomposição térmica. Nesta síntese, os nitratos dos metais de transição, manganês e cobalto, foram impregnados no carbono por evaporação da água sob agitação magnética. Para isso, esses sais foram, primeiramente, solubilizados em uma suspensão aquosa de carbono, previamente mantida em ultrassom, e em seguida foram submetidos a um aquecimento em banho-maria. O pó resultante foi submetido à decomposição térmica, por 1 hora, a 220°C em atmosfera oxidante (ar) (16,53).

3.1.1.2 $\text{Au}/\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$

Neste caso, a proporção em massa de $\text{MnCo}_2\text{O}_4:\text{Au}$ foi de 1:1. Nesta síntese, foi dissolvido o precursor metálico de ouro (HAuCl_4 , Sigma-Aldrich) em uma solução aquosa contendo o estabilizador citrato de sódio, a qual foi mantida sob agitação magnética. Em seguida, foi adicionado uma solução contendo NaBH_4 , para redução do ouro. Após a redução química, foi adicionado uma suspensão de $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$, previamente mantida em ultrassom. Este sistema permaneceu sob agitação magnética por 48 horas e, posteriormente, foi filtrado a vácuo e seco em estufa a 70°C por 24 horas.

3.1.1.3 MnCo₂O₄

Para a obtenção do espinélio sem carbono, foi seguido exatamente o procedimento do item 3.1.1.1 e, o pó de MnCo₂O₄/C obtido foi tratado termicamente a 900°C, por 2 horas, para eliminação do carbono.

3.1.1.4 MnCo₂O₄/Au

Uma solução aquosa (20 mL) contendo etanol e NaOH foi gotejada em outra (180 mL) contendo o espinélio MnCo₂O₄ e o precursor metálico de ouro HAuCl₄, sob agitação magnética, de maneira que a concentração final do álcool foi de 0,5 mol L⁻¹ e a concentração do hidróxido foi de 0,1 mol L⁻¹. Este sistema foi mantido sob agitação durante 2 horas e, em seguida, foi filtrado a vácuo, lavado e seco em estufa a 60°C por 12 horas. Foram obtidos materiais com denominação teórica de 20 e 50 wt% de ouro, representados como MnCo₂O₄/Au 20 wt% e MnCo₂O₄/Au 50 wt%.

3.1.1.5 SnO₂/Au

O procedimento descrito no item anterior (3.1.1.4) foi seguido, porém neste caso, foram utilizadas nanopartículas comerciais de SnO₂ (Sigma-Aldrich) e o precursor metálico de ouro HAuCl₄. Novamente, foram obtidos materiais com denominação teórica de 20 e 50 wt% de ouro, representados como SnO₂/Au 20 wt% e SnO₂/Au 50 wt%.

3.1.1.6 Au/C e Pt/C

Ouro e platina foram suportados em carbono para serem usados como materiais de comparação. Para isso, foi seguido o mesmo procedimento do item 3.1.1.2, com a diferença de que, neste caso, as nanopartículas foram formadas na proporção de 20 % em massa do metal sobre o carbono (Vulcan XC-72R). Para a obtenção de Pt/C, foi utilizado H₂PtCl₆.xH₂O (Sigma-Aldrich) como precursor metálico. Esses materiais foram representados como Au/C e Pt/C.

3.1.2 Caracterização dos eletrocatalisadores

Medidas de difração de raios X (XRD – *X-Ray Diffraction*) foram conduzidas nos difratômetros RIGAKU modelo ULTIMA IV e BRUKER modelo D8 ADVANCE (radiação Cu K α). Para verificar a formação das estruturas cristalinas, os difratogramas obtidos foram comparados com os difratogramas padrões (JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), utilizando o programa EVA versão 4.2 (Bruker). Em alguns casos, os difratogramas foram refinados pelo método de Rietveld, utilizando para isso o programa TOPAS 5 (Bruker).

A composição atômica das partículas foi estimada utilizando-se a técnica de Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS – *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*), em um equipamento Zeiss-Leica/LEO 440 model e, observações das mesmas foram feitas por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM – *Transmission Electron Microscopy*), em um microscópio JEOL modelo JEM2100 LaB₆ – 200 kV. Os materiais a serem observados por TEM foram dispersos em álcool isopropílico e, uma gota de cada material foi colocada em cada grade de cobre contendo um filme de carbono, seguido por evaporação do solvente em temperatura ambiente.

Os estados de oxidação do manganês e do cobalto, no material MnCo₂O₄/C, foram determinados pela técnica de XANES *in situ*. As medidas foram conduzidas na linha XAFS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Para isso, foi utilizada uma célula adaptada para esse tipo de medida e o eletrodo de trabalho foi composto por MnCo₂O₄/C aglutinado com Teflon® (5 wt%). Uma tela de platina e Hg/HgO/OH⁻ foram usados como contra e eletrodo de referência, respectivamente. Neste caso, os resultados são mostrados em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio (RHE – *Reversible Hydrogen Electrode*). As medidas foram feitas em diferentes potenciais do eletrodo, nos sentidos catódicos e anódicos, de maneira que os resultados aqui apresentados são uma média de pelo menos duas medidas independentes.

3.1.3 Experimentos eletroquímicos

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica com três eletrodos. Sendo assim, foram utilizados uma tela de platina de alta área como contra-eletrodo e, Hg/HgO/OH⁻ como eletrodo de referência, em uma solução de

hidróxido de potássio (KOH, Panreac) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Neste caso, os resultados são mostrados em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio (RHE). Os eletrodos de trabalho, compostos pelos materiais sintetizados, foram confeccionados por meio da deposição destes na forma de camada fina (54) em um disco de carbono vítreo, em um eletrodo de disco rotatório (RDE – *Rotating Disk Electrode*). Para cada eletrocatalisador, foi preparada uma suspensão, em álcool isopropílico, contendo ou não Nafion® 5 % e $2,0 \text{ mg mL}^{-1}$ de metal/C em álcool por dispersão em ultrassom. Uma alíquota desta suspensão foi depositada sobre a superfície do substrato de carbono vítreo, seguida por evaporação do álcool. No caso da suspensão preparada sem Nafion®, este foi adicionado posteriormente sobre a superfície do material presente no disco de carbono vítreo.

Em atmosfera de N_2 , foram realizadas voltametrias cíclicas (10 mV s^{-1}) para avaliar a área eletroquimicamente ativa, a reatividade eletroquímica e a estabilidade dos eletrocatalisadores. Para o estudo da reação de redução de oxigênio (ORR – *Oxygen Reduction Reaction*), O_2 foi borbulhado na solução e voltametrias cíclicas foram feitas até estabilização do perfil da curva e, portanto, saturação da solução de KOH com oxigênio. Em seguida, O_2 foi colocado sob a superfície da solução e curvas de polarização foram realizadas a 1 e a 5 mV s^{-1} , nas velocidades de rotação de 100, 400, 625, 900, 1600 e 2500 rpm.

Para o estudo da reação de desprendimento de oxigênio, novamente foram feitas curvas de polarização lineares a 1 mV s^{-1} , porém sem rotação do eletrodo. Os potenciostatos AUTOLAB PGSTAT 128N e/ou SOLARTRON SI 1287 foram usados para as medidas.

PARTE II

Eletrocatalisadores alternativos para a ORR em eletrólito ácido

3.2 Carbetos e nitretos de molibdênio (Mo_2C - MoN)

3.2.1 Preparação dos eletrocatalisadores

3.2.1.1 Mo_2C

Para a preparação dos carbetos de molibdênio, foram utilizados dois precursores de molibdênio: óxido de molibdênio (MoO_3 – Sigma-Aldrich) e molibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – Sigma-Aldrich). Para isso, MoO_3 ou $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi disperso juntamente com carbono (Vulcan XC-72R) na razão molar CARBONO/MOLIBDÊNIO igual a 4. O MoO_3 foi disperso com o carbono em álcool isopropílico por 12 horas. Já o $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi disperso, primeiramente, em água e, posteriormente foi adicionado a suspensão de carbono + álcool isopropílico, previamente mantida em ultrassom. Após completa dispersão dos precursores metálicos e do carbono, os solventes foram evaporados em banho-maria e os pós resultantes foram secos em estufa a 70°C .

Os carbetos foram obtidos um por vez, utilizando a técnica de TPR (TPR – *Temperature Programmed Reduction*, MICROMERITICS) (26). Aproximadamente 400 mg da mistura de MoO_3 + carbono ou $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + carbono foi adicionada no porta amostra do equipamento, cuja esquematização é mostrada na Figura 2. Para permitir a passagem de gases e servir de apoio ao pó, um pouco de lã de quartzo foi colocada em um dos lados do porta amostra e, posteriormente, os pós foram colocados em cima dessa lã.

Figura 2 – Esquematisação do porta amostra utilizado para a síntese do carbeto de molibdênio.

Fonte: Autoria própria.

Os gases utilizados para essa síntese foram argônio, hélio e uma mistura de oxigênio/hélio (10,00 % mol/mol). Em ambos os casos as rampas de temperatura utilizadas, bem como o tempo de permanência em cada temperatura foram:

- Primeira rampa de temperatura: 550°C (20°C/min.) por 30 minutos;
- Segunda rampa de temperatura: 800°C (1°C/min.) por 1 hora.

Os materiais obtidos foram nomeados como Mo₂C (MoO₃) (para o carbeto sintetizado a partir do óxido de molibdênio) e Mo₂C (molibdato) (para o carbeto sintetizado a partir do molibdato de amônio).

3.2.1.2 Nitretação de Mo₂C

Os carbetos cuja síntese foi descrita no item anterior (3.2.1.1) foram nitretados separadamente com amônia (NH₃). Em ambos os casos, o Mo₂C recém-preparado foi colocado em uma navícula de alumina, a qual foi colocada em um forno tubular, sob fluxo constante de NH₃. A rampa de temperatura utilizada para a introdução de nitrogênio no carbeto de molibdênio foi similar a rampa descrita no item 3.2.1.1, ou seja:

- Primeira rampa de temperatura: 550°C (7°C/min.) por 30 minutos;
- Segunda rampa de temperatura: 800°C (1°C/min.) por 1 hora;

ou

- Segunda rampa de temperatura: 800°C (5°C/min.) por 3 horas.

O resfriamento do material foi feito ainda sob fluxo de NH_3 e, após chegar em temperatura inferior a 70°C, a passagem de amônia foi substituída pela passagem de argônio. Os materiais obtidos são aqui nomeados hipoteticamente como:

- MoN + Mo₂C (MoO₃): material cujo carbeto foi obtido por meio do óxido de molibdênio e cuja a nitretação foi mantida por 1 hora;
- MoN + Mo₂C (molibdato): material cujo carbeto foi obtido por meio do molibdato de amônio e cuja a nitretação foi mantida por 1 hora;
- MoN + Mo₂C (molibdato) (3h em NH_3): material cujo carbeto foi obtido por meio do molibdato de amônio e cuja a nitretação foi mantida por 3 horas.

3.2.1.3 Mo_xN_y

Para a síntese do nitreto de molibdênio, MoO₃ comercial (Sigma-Aldrich) foi levado ao forno tubular sob atmosfera de NH_3 . A temperatura empregada foi de 700°C (5°C/min) por 3 horas. O material obtido foi nomeado como Mo_xN_y.

3.2.1.4 MoN

A síntese para a obtenção da fase MoN foi feita em três etapas. A primeira etapa consistiu em colocar sulfeto de molibdênio (MoS₂) (55,56,57,58) em uma navícula de alumina, a qual foi colocada em um forno tubular, sob fluxo constante de NH_3 . As rampas de temperatura utilizadas foram:

- Primeira rampa de temperatura: 750°C (15°C/min.);
- Segunda rampa de temperatura: 850°C (5°C/min.) por 20 horas.

O resfriamento do material foi feito ainda sob fluxo de NH_3 e, posteriormente a passagem de amônia foi substituída pela passagem de argônio. Ao constatar pelo difratograma de raios X a baixa formação da fase MoN e a predominância de MoS₂ no

material recém obtido, este foi levado ao forno novamente, sendo então a segunda etapa da síntese. Todas as condições de rampa de temperatura foram mantidas, porém nessa etapa, a permanência a 850°C foi de apenas 4 horas. Ao término dessa etapa, novamente foi constatada pelo difratograma do material a presença de sulfeto de molibdênio e, portanto, foi necessária uma terceira etapa.

Mais uma vez foram mantidas as condições de rampa de temperatura, entretanto a permanência a 850°C foi de 24 horas. As condições de resfriamento também foram mantidas. O material obtido foi nomeado como MoN.

3.2.2 Caracterização dos eletrocatalisadores

Medidas de XRD foram conduzidas nos difratômetros RIGAKU modelo ULTIMA IV e BRUKER modelo D8 ADVANCE (radiação Cu K α). Para verificar a formação das estruturas cristalinas, os difratogramas obtidos foram comparados com os difratogramas padrão JCPDS, utilizando o programa EVA versão 4.2 (Bruker). Em alguns casos, os difratogramas foram refinados pelo método de Rietveld, utilizando para isso o programa TOPAS 5 (Bruker).

3.2.3 Experimentos eletroquímicos

3.2.3.1 Testes eletroquímicos

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica com três eletrodos. Foram utilizados uma tela de platina de alta área como contra-eletródo e um eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) como eletrodo de referência, em uma solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄, Panreac) 0,1 mol L⁻¹.

Os eletrodos de trabalho compostos pelos materiais sintetizados foram confeccionados por meio da deposição destes na forma de camada fina em um disco de carbono vítreo com 5 mm de diâmetro ($\approx 0,196 \text{ cm}^2$) em eletrodos de disco-anel rotatório (RRDE – *Rotating-Ring Disk Electrode*). Para cada eletrocatalisador, foi preparada uma suspensão composta por 2,0 mL de água + 0,5 mL de álcool isopropílico + 12,5 μL de Nafion® 5 % + 2,5 mg de eletrocatalisador + 2,5 mg de carbono (Vulcan XC-72R), totalizando uma concentração de 1,99 mg mL⁻¹ de catalisador + carbono no solvente por dispersão em ultrassom. Para a preparação dos

eletrodos, foi depositada uma alíquota (15 μL) de suspensão sobre a superfície do substrato de carbono vítreo, seguida por evaporação do solvente em temperatura ambiente.

Em atmosfera de Ar, foram realizadas voltametrias cíclicas (5 mV s^{-1}) para avaliar a área eletroquimicamente ativa, a reatividade eletroquímica e a estabilidade dos eletrocatalisadores. Para o estudo da reação de redução de oxigênio, O_2 foi borbulhado na solução e voltametrias cíclicas foram feitas até estabilização do perfil da curva e, portanto, saturação da solução de H_2SO_4 com oxigênio. Em seguida, O_2 foi colocado sob a superfície da solução e curvas de polarização foram realizadas a 5 mV s^{-1} , nas velocidades de rotação de 400, 900, 1600 e 2500 rpm. Durante essas medidas, o anel de ouro presente no eletrodo, foi polarizado em 1,3 V vs. RHE, para monitorar a formação de HO_2^- produzido no disco do eletrodo. Em alguns casos as medidas foram realizadas mais de duas vezes, visando avaliar a reprodutibilidade dos resultados.

3.2.3.2 Testes de estabilidade

Testes de estabilidade foram realizados na mesma célula eletroquímica descrita acima (3.2.3.1). Para isso, os eletrodos foram preparados da mesma maneira descrita anteriormente. Após fazer voltametrias cíclicas em argônio, saturar o eletrólito com oxigênio e registrar curvas de ORR a 5 mV s^{-1} e 1600 rpm, foram realizadas 1000 voltametrias cíclicas a 100 mV s^{-1} e 1600 rpm, na presença de O_2 . Em seguida foram registradas curvas de ORR novamente a 5 mV s^{-1} e 1600 rpm, para serem comparadas às curvas iniciais de ORR.

3.3 Oxinitretos de tântalo (Ta-ON)

3.3.1. Preparação dos eletrocatalisadores

3.3.1.1 Ta-ON

Nessa síntese, 2 g de etanol foram adicionados a 1 g de TaCl_5 (Sigma-Aldrich). Após completa dissolução do precursor metálico, adicionou-se lentamente ureia à solução alcoólica, à qual foi mantida sob agitação magnética até completa

solubilização da ureia no sistema. A quantidade de ureia, adicionada em cada síntese, variou de acordo com sua razão molar com precursor metálico ($R = \text{Ureia} / \text{Precursor Metálico}$). Nesta síntese, a razão considerada foi $R = 5$. Em seguida, o líquido viscoso obtido foi levado a um forno tubular, em atmosfera de nitrogênio e tratado a 800°C por 3 ou 6 horas (rampa de aquecimento: 3°C por minuto) (59). Os materiais obtidos são aqui nomeados hipoteticamente como Ta-ON (3h) e Ta-ON (6h).

3.3.1.2 Ta-ON + Ti ou Nb

Foi seguido o procedimento descrito no item 3.3.1.1, com a diferença de que inicialmente uma alíquota de TiCl_4 ou NbCl_5 (Sigma-Aldrich) foi adicionada no etanol e, em seguida, este sistema foi adicionado ao TaCl_5 , sob agitação magnética, até completa dissolução do sal. O líquido viscoso obtido foi levado a um forno tubular, em atmosfera de nitrogênio e tratado a 800°C por 3 horas (rampa de aquecimento: 3°C por minuto) (59).

Para essa síntese, a razão atômica considerada entre Ta:Ti ou Ta:Nb foi de 10:1, porém a razão entre ureia e precursores metálicos ($\text{TaCl}_5 + \text{TiCl}_4$ ou $\text{TaCl}_5 + \text{NbCl}_5$) foi mantida constante ($R = 5$). Os materiais obtidos são aqui nomeados como Ti-Ta-ON e Nb-Ta-ON.

3.3.1.3 Ta-O

Óxido de tântalo foi sintetizado como material de comparação. Este óxido foi sintetizado via hidrólise de TaCl_5 (60). Brevemente, 600 mg de TaCl_5 foi adicionado a 300 mL de água; esse sistema ficou sob agitação magnética por 24 horas. Posteriormente, a água foi evaporada em banho-maria e o pó resultante foi tratado, em ar, a 650°C por 2 horas (rampa de aquecimento: 5°C por minuto).

3.3.1.4 Ta₃N₅

Nitreto de tântalo também foi sintetizado como material de comparação. Para isso, o óxido de tântalo, sintetizado no item 3.3.1.3, foi colocado em um forno tubular, sob fluxo constante de 12 L h^{-1} de amônia, por 15 horas a 850°C (rampa de aquecimento: 3°C por minuto).

3.3.1.5 Ta-CNO

Para a introdução de carbono no oxinitreto de tântalo a síntese consistiu em adicionar óxido de tântalo (Sigma-Aldrich) e carbono (Vulcan XC-72R), na proporção molar de 1:5, respectivamente, em álcool isopropílico. Este sistema foi mantido em ultrassom por 30 minutos e, em seguida, o solvente foi evaporado, em banho-maria, sob agitação magnética. O pó resultante foi seco em estufa a 70°C e posteriormente, foi levado a um forno, no qual foi mantido um fluxo constante de N₂ por 1 hora em temperatura ambiente, antes do início do tratamento térmico. Após esse pré-tratamento, ainda sob fluxo de N₂, foi utilizada a seguinte programação de temperatura (46):

- Primeira rampa de temperatura: 800°C (10°C/min.);
- Segunda rampa de temperatura: 1200°C (5°C/min.);
- Terceira rampa de temperatura: 1600°C (3°C/min.).

Ao chegar a 1600°C, a mistura foi mantida no forno por 5 horas. O posterior resfriamento foi realizado ainda sob fluxo de nitrogênio. O material resultante foi triturado em um almofariz e, aqui é nomeado hipoteticamente como Ta-CNO.

3.3.1.6 Pt/Ta-ON

O eletrocatalisador Ta-ON (3h), cuja síntese foi descrita no item 3.3.1.1, foi também utilizado como suporte para platina, nas quantidades nominais de 20 e 50 wt%. Nesta síntese (61), após o precursor metálico de platina, acetilacetonato de platina (Sigma-Aldrich), ser dissolvido em diclorometano, foi adicionado o suporte Ta-ON (3h). Posteriormente, o solvente foi evaporado em banho-maria, sob agitação magnética. O pó resultante foi colocado em um forno tubular a 240°C, por 3 horas, em atmosfera de N₂ (rampa de aquecimento: 10°C por minuto). Os materiais obtidos são aqui chamados hipoteticamente como Pt/Ta-ON (3h) 20 wt% ou Pt/Ta-ON (3h) 50 wt%.

3.3.2 Caracterização dos eletrocatalisadores

Medidas de XRD foram conduzidas no difratômetro SCINTAG THETA-THETA DIFRACTOMETER. Para verificar a formação das estruturas cristalinas, os difratogramas obtidos foram comparados aos difratogramas padrões JCPDS, utilizando o programa MDI JADE 9. Em alguns casos, os difratogramas foram refinados pelo método de Rietveld, utilizando para isso o programa TOPAS 5 (Bruker). A área superficial dos materiais foi determinada pela adsorção de nitrogênio e analisada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET, MICROMERITICS). Medidas de microscopia no modo TEM, ADF-STEM (ADF-STEM – *Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy*), incluindo EDS (EDS – *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*) e EELS (EELS – *Electron Energy Loss Spectroscopy*) foram conduzidas em um microscópio FEI F20 (200 kV). As amostras foram preparadas conforme já descrito no item 3.1.2.

3.3.3 Experimentos eletroquímicos

Para os materiais compostos por tântalo foram utilizados um fio de platina de alta área como contra-eletródo e, Ag/AgCl como eletródo de referência, em uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Sigma-Aldrich) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Neste caso, os potenciais são mostrados em relação ao RHE.

Os eletrodos de trabalho compostos pelas partículas sintetizadas foram confeccionados por meio da deposição destas partículas na forma de camada fina em um disco de carbono vítreo com 5 mm de diâmetro ($\approx 0,196 \text{ cm}^2$) em eletrodos de disco rotatório. Para cada eletrocatalisador, foi preparada uma suspensão composta por 2,0 mL de água + 0,5 mL de álcool isopropílico + 12,5 μL de Nafion® 5% + 2,5 mg de eletrocatalisador + 2,5 mg de carbono (Vulcan XC-72R), totalizando uma concentração de $1,99 \text{ mg mL}^{-1}$ de catalisador + carbono no solvente por dispersão em ultrassom. No caso dos materiais testados sem a presença de carbono, foi seguido o mesmo procedimento de preparação da suspensão mencionada anteriormente, com a diferença que 5,0 mg de eletrocatalisador foi adicionada, totalizando uma concentração de $1,99 \text{ mg mL}^{-1}$ de catalisador no solvente por dispersão em ultrassom. Para a preparação dos eletrodos, foi depositada uma alíquota (15 μL) de suspensão

sobre a superfície do substrato de carbono vítreo, seguida por evaporação do solvente.

Os experimentos eletroquímicos foram conduzidos em temperatura ambiente. Voltametria cíclica, sob atmosfera de Ar ou O₂, foi utilizada para avaliar a área eletroquimicamente ativa e a reatividade eletroquímica dos eletrocatalisadores. Utilizou-se o potenciostato Biologic VSP – Bipotentiostat, para obtenção de curvas de voltametrias cíclicas e de redução de oxigênio feitas em eletrodos de disco rotatório, nas velocidades de 0 e 1600 rpm, respectivamente. Em todos os casos a velocidade de varredura empregada foi de 5 mV s⁻¹.

PARTE III

Suportes alternativos ao carbono para a ORR em eletrólito ácido

3.4 Carbonitreto de tântalo e titânio (Ta-CN e Ti-CN)

3.4.1 Preparação dos eletrocatalisadores

Os carbonitreto de tântalo, titânio e tântalo + titânio foram sintetizados mediante algumas modificações do procedimento descrito na literatura (46). Basicamente, os óxidos dos metais de estudo juntamente com carbono (Vulcan XC-72R), foram tratados termicamente sob fluxo constante de nitrogênio (N₂).

3.4.1.1 Síntese I: carbonitreto de tântalo, titânio e tântalo+titânio

O procedimento seguido foi similar ao procedimento descrito no item 3.3.1.5, salvo algumas modificações. Portanto, para facilitar o entendimento, o procedimento é aqui descrito novamente.

Cada óxido comercial, óxido de tântalo (Ta₂O₅), óxido de titânio (TiO₂) e Ta₂O₅ + TiO₂ (na proporção molar de 10 Ta : 1 Ti) foi misturado separadamente com carbono, na proporção molar de 1 óxido : 2,5 carbono, utilizando para isso um almofariz e pistilo. As misturas obtidas foram levadas, uma a uma, a um forno tubular, no qual foi mantido um fluxo constante de N₂ por 1 hora em temperatura ambiente, antes do início do tratamento térmico. Após esse pré-tratamento, ainda sob fluxo de N₂, foi utilizada a seguinte programação de temperatura:

- Primeira rampa de temperatura: 800°C (10°C/min.);
- Segunda rampa de temperatura: 1200°C (5°C/min.);
- Terceira rampa de temperatura: 1600°C (3°C/min.).

Ao chegar a 1600°C, cada mistura foi mantida no forno por 5 horas. O posterior resfriamento foi realizado ainda sob fluxo de nitrogênio. Cada material resultante, foi triturado em um almofariz e, aqui nomeado hipoteticamente como Ta₂O₅, TiO₂ e Ta₂O₅+TiO₂.

3.4.1.2 Síntese II: carbonitreto de tântalo e titânio

Foram realizadas algumas modificações na síntese descrita anteriormente (item 3.4.1.1). Nesse caso, cada TiO₂ e Ta₂O₅ comercial foi misturado separadamente com carbono, na proporção molar de 1 óxido : 5 carbono, ou seja, foi utilizado o dobro de carbono. À essas misturas foram adicionados álcool isopropílico e água. Posteriormente, as misturas foram levadas ao ultrassom por 30 minutos. As suspensões obtidas foram mantidas sob agitação magnética, em banho-maria, para a evaporação do solvente e impregnação dos óxidos no carbono. Os pós resultantes foram deixados em estufa a 70°C por 12 horas e em seguida levados separadamente ao tratamento térmico. As condições de temperaturas foram as mesmas utilizadas anteriormente, porém, nessa segunda tentativa, uma segunda navícula de alumina contendo somente carbono, para sacrifício, foi colocada junto a outra navícula contendo a mistura do material de estudo. Cada material resultante, foi triturado em um almofariz e, aqui nomeado hipoteticamente como Ta-CN e Ti-CN.

3.4.1.3 Oxidação parcial dos materiais dos itens 3.4.1.1 e 3.4.1.2

Com exceção do Ta₂O₅+TiO₂, cada material obtido, descrito anteriormente, foi parcialmente oxidado via tratamento térmico sob fluxo de uma mistura gasosa (N₂ + 4 % H₂ + 0,5 % O₂) (46). Essa mistura gasosa foi mantida por 15 minutos, antes do início do aquecimento. A rampa de temperatura utilizada foi de 5°C/min. e ao atingir a temperatura de 800°C, cada material foi mantido por 20 horas no forno. Após esse período, houve o resfriamento do material, ainda na presença dessa mistura gasosa. Os materiais foram nomeados como: Ta₂O₅ oxidado, TiO₂ oxidado e Ti-CN oxidado.

3.4.1.4 Carbono e carbonitreto como suportes para a platina

Os materiais denominados como Ta-CN e Ti-CN foram selecionados para serem suportes de platina. Para isso, foi considerado 20 % em massa de platina (precursor metálico: $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (37,5 wt% – Sigma-Aldrich)) sobre os carbonitreto e também sobre o carbono, como forma de comparação. Considerando a síntese de 100 mg de material, em um béquer foram adicionados 80 mg de suporte + 53,3 mg do precursor metálico + álcool isopropílico + água. Esse béquer foi mantido em ultrassom por 30 minutos e posteriormente, sob agitação magnética, em banho-maria, para a evaporação dos solventes e impregnação do sal de platina no suporte. O pó resultante foi mantido na estufa a 70°C por 12 horas. Em seguida, foi tratado termicamente por 1 hora, em argônio, a 100°C, para garantir a sua secagem. Por último, foi tratado termicamente por 1 hora, em hidrogênio, a 300°C, para a redução da platina.

3.4.2 Caracterização dos eletrocatalisadores

Medidas de XRD foram conduzidas no difratômetro BRUKER modelo D8 ADVANCE (radiação Cu K α). Para verificar a formação das estruturas cristalinas, os difratogramas obtidos foram comparados com os difratogramas padrões JCPDS, utilizando o programa EVA versão 4.2 (Bruker). Em alguns casos, os difratogramas foram refinados pelo método de Rietveld, utilizando para isso o programa TOPAS 5 (Bruker). A área superficial dos materiais foi determinada pela adsorção de nitrogênio e analisada pelo método de BET.

A observação das partículas nos materiais foi feita por TEM utilizando um microscópio JEOL modelo JEM2100 LaB₆ – 200 kV. As amostras foram preparadas conforme já descrito no item 3.1.2.

3.4.3 Experimentos eletroquímicos

3.4.3.1 Testes eletroquímicos

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica com três eletrodos. Foram utilizados uma tela de platina de alta área como contra-eletródo

e um eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) como eletrodo de referência, em uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Panreac) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Os eletrodos de trabalho compostos pelos materiais sintetizados foram confeccionados por meio da deposição destes na forma de camada fina em um disco de carbono vítreo com 5 mm de diâmetro ($\approx 0,196 \text{ cm}^2$) em eletrodos de disco rotatório. Para cada eletrocatalisador, foi preparada uma suspensão composta por 2,0 mL de água + 0,5 mL de álcool isopropílico + 12,5 μL de Nafion® 5 % + 2,5 mg de eletrocatalisador + 2,5 mg de carbono (Vulcan XC-72R), totalizando uma concentração de $1,99 \text{ mg mL}^{-1}$ de catalisador + carbono no solvente por dispersão em ultrassom. No caso dos materiais testados sem a presença de carbono, foi seguido o mesmo procedimento de preparação da suspensão mencionada anteriormente, com a diferença que 5,0 mg de eletrocatalisador foi adicionada, totalizando uma concentração de $1,99 \text{ mg mL}^{-1}$ de catalisador no solvente por dispersão em ultrassom. Para a preparação dos eletrodos, foi depositada uma alíquota (15 μL) de suspensão sobre a superfície do substrato de carbono vítreo, seguida por evaporação do solvente em temperatura ambiente.

Os experimentos eletroquímicos foram conduzidos em temperatura ambiente. Voltametria cíclica, sob atmosfera de Ar ou N_2 e O_2 , foi utilizada para avaliar a área eletroquimicamente ativa e a reatividade dos eletrocatalisadores. Os potenciostatos AUTOLAB PGSTAT 128N e/ou SOLARTRON SI 1287 foram utilizados para a obtenção de curvas de voltametrias cíclicas e de redução de oxigênio feitas em eletrodos de disco rotatório, nas velocidades de 0 e 1600 rpm, respectivamente. Em todos os casos, a velocidade de varredura empregada foi de 5 mV s^{-1} .

3.4.3.2 Testes de estabilidade: Pt/C e Pt/Ti-CN

Testes de estabilidade foram conduzidos para Pt/Ti-CN e Pt/C, como forma de comparação. Eles foram realizados na mesma célula eletroquímica descrita acima, com os mesmos eletrodos, com exceção do eletrodo de trabalho, o qual foi substituído por um disco de ouro *bulk* ($\approx 0,283 \text{ cm}^2$). Como a área geométrica desse disco é maior que a área do disco de carbono vítreo, para manter a mesma quantidade de eletrocatalisador por área geométrica, foi depositada uma alíquota de 21,6 μL de suspensão (mesma preparada anteriormente) sobre a superfície do substrato de ouro *bulk*, seguida por evaporação do solvente em temperatura ambiente.

Para a verificação da durabilidade de Pt/Ti-CN em comparação a Pt/C, foi seguida uma das metodologias propostas na conferência no Japão (FCCJ – *Fuel Cell Commercialization Conference of Japan* (62)) revisada em 2011. A metodologia empregada foi a de simulação do processo de liga/desliga de uma célula a combustível. É de conhecimento que o cátodo experimenta altos potenciais quando esta é ligada/desligada ou quando há falta de combustível (43). No período em que a célula é desligada, inevitavelmente, há a substituição gradual do gás de abastecimento do ânodo (hidrogênio para células do tipo PEMFC) por ar. E, uma vez que a célula é ligada novamente, altos potenciais serão gerados no cátodo devido, justamente, à presença de ar e hidrogênio no ânodo (62). Esses processos fazem com que haja a corrosão do suporte (carbono), diminuindo, conseqüentemente, o desempenho do dispositivo. Sendo assim, para o teste de estabilidade o eletrodo de trabalho foi imerso no eletrólito (H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , temperatura ambiente), saturado previamente com nitrogênio por 30 minutos e, em seguida, foram registradas 3 voltametrias cíclicas (0,05 – 1,2 V) a 20 mV s^{-1} . Sem abrir o circuito, ao acabar a terceira voltametria cíclica, foram registradas 1000 voltametrias (1,0 – 1,5 V) a 500 mV s^{-1} . Logo após, mais 3 voltametrias foram registradas (0,05 – 1,2 V) a 20 mV s^{-1} e assim sucessivamente, de modo que ao final do teste foram realizados 45000 ciclos a 500 mV s^{-1} . A Figura 3 traz a esquematização do protocolo seguido, para melhor entendimento. Durante todo o experimento, o eletrodo de trabalho foi mantido parado e N_2 foi borbulhado no eletrólito em um fluxo lento.

Ao final do teste, foi integrada a área presente embaixo dos picos de dessorção de hidrogênio de cada terceira voltametria registrada a 20 mV s^{-1} , para a avaliação da perda da área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA – *Electrochemically Active Surface Area*) dos materiais estudados.

Figura 3 – Esquematização do protocolo seguido para teste de estabilidade de Pt/Ti-CN e Pt/C. Eletrólito: H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , saturado com N_2 .

Fonte: Adaptação a partir de Ohma, A., 2011, p. 780. (62)

3.4.3.3 Monitoramentos da formação de CO_2 por Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial *on-line*

Com o intuito de verificar a corrosão do carbono e a consequente formação de CO_2 , a razão massa/carga (m/z) = 44 foi monitorada utilizando a técnica de Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial (DEMS – *Differential Electrochemical Mass Spectrometry*) *on-line* (63,64) em uma célula com eletrólito em fluxo (65). Esta técnica permite o monitoramento da corrente faradaica, e a natureza e quantidade das espécies químicas gasosas ou voláteis geradas na interface eletrodo/eletrólito. O equipamento de DEMS é formado por uma conexão de uma célula eletroquímica (com eletrólito estagnante ou em fluxo) a um espectrômetro de massas. A interface entre o alto vácuo do espectrômetro e o eletrólito da célula eletroquímica é feita por uma membrana porosa hidrofóbica de teflon sobreposta em uma placa porosa de aço inoxidável. A Figura 4 apresenta a célula eletroquímica de eletrólito em fluxo acoplada ao espectrômetro de massas, empregada neste trabalho.

Figura 4 – Imagem da célula de eletrólito em fluxo acoplada ao espectrômetro de massas.

Fonte: Autoria própria.

O fluxo de eletrólito foi controlado por uma bomba de seringa e, em todos os casos, foram utilizados $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ de H_2SO_4 2 mol L^{-1} . O eletrodo de referência utilizado foi o reversível de hidrogênio (RHE), gerado na mesma concentração do eletrólito empregado. Esse tipo de sistema em fluxo é composto por 2 contra-eletródos (fios de platina), inseridos nas mangueiras nas quais passam o eletrólito, como pode ser visto na figura acima. Os eletrodos de trabalho foram compostos por Pt/Ti-CN, Pt/C e platina *black*, sendo os dois últimos materiais utilizados para comparação. A mesma concentração de suspensão de cada eletrocatalisador foi utilizada, ou seja, $1,99 \text{ mg mL}^{-1}$ de catalisador no solvente por dispersão em ultrassom. Para a preparação dos eletrodos foram utilizados discos de titânio para a deposição dos materiais de estudo. Para Pt/Ti-CN e Pt/C foram pipetados $180 \text{ }\mu\text{L}$ de suas respectivas suspensões e colocados no centro de cada disco de titânio. Já para a platina *black*, foi pipetado somente $36 \text{ }\mu\text{L}$ da suspensão de maneira a tornar igual a quantidade de platina presente nos três eletrodos de trabalho, levando em consideração que a quantidade de platina em Pt/ Ti-CN e Pt/C é de 20 % em massa.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para facilitar o entendimento, essa seção será dividida em três partes, assim como na seção 3 de procedimento experimental. Na primeira parte são mostrados os resultados obtidos para os eletrocatalisadores bifuncionais para a ORR e OER em meio alcalino: óxidos de manganês-cobalto (MnCo_2O_4) (18). Na segunda parte são mostrados os resultados obtidos para os eletrocatalisadores alternativos para a ORR em eletrólito ácido: carbetos e nitretos de molibdênio ($\text{Mo}_2\text{C-MoN}$) e oxinitretos de tântalo (Ta-ON). Já a terceira parte, contém os resultados para os suportes alternativos ao carbono para a ORR em eletrólito ácido: carbonitretos de tântalo e titânio (Ta-CN e Ti-CN).

PARTE I

Eletrocatalisadores bifuncionais para a ORR e OER em meio alcalino

4.1 Óxidos de manganês-cobalto (MnCo_2O_4)

Com base em estudos prévios (14,16) maiores atividades eletrocatalíticas para a ORR foram obtidas para materiais do tipo $\text{Mn}_y\text{O}_x/\text{C}$, os quais conduzem essa reação por mecanismo via dois elétrons, produzindo peróxido (HO_2^-), seguido pela reação de desproporcionamento do HO_2^- (Equações 8 e 10). Entretanto, estes óxidos se mostraram pouco estáveis, devido a formação da fase menos ativa Mn_3O_4 (*Hausmanite*) (66) em potenciais onde predominam a presença de Mn (II). Em termos de corrente limite para a ORR, $\text{Co}_y\text{O}_x/\text{C}$ mostrou ser melhor, por possuir alta habilidade para a reação de desproporcionamento (Equação 10). Então, com o intuito de melhorar a estabilidade e a corrente limite do óxido de manganês, trabalhos (16) mostraram que a presença de Mn no Co pode facilitar a eletro-redução do Co^{3+} para Co^{2+} , o que leva a um aumento da velocidade da ORR.

Sabendo disso e de que a presença do ouro em óxidos metálicos (19,20) leva a uma melhora na atividade para a reação de desprendimento de oxigênio (OER – *Oxygen Evolution Reaction*), visando o desenvolvimento de um eletrocatalisador bifuncional (ativo para ORR e OER), foi estudado o material formado pela combinação entre MnCo_2O_4 e Au. Esta investigação foi feita em duas partes: (i) suportado sobre carbono ($\text{Au/MnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$), para analisar a tendência de atividade eletrocatalítica sem

a interferência de problemas associados com baixa condutividade elétrica do material e; (ii) não suportado ($\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{Au}$), para avaliar as tendências de atividade quando aplicados em condições mais próximas de dispositivos operacionais. Nesse caso, materiais formados por SnO_2/Au também foram sintetizados e posteriormente testados para serem comparados com os resultados dos $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{Au}$. O óxido de estanho foi escolhido, pois não apresenta atividade catalítica para a ORR e, portanto, os resultados obtidos para a ORR foram provenientes do ouro. Além disso, SnO_2 é pouco condutor elétrico, tornando justa a comparação entre os materiais.

A estrutura e a composição das nanopartículas estudadas foram investigadas utilizando-se as técnicas de XRD, EDS, TEM e XANES *in situ*. Nas Figuras 5 (a) e (b) são mostrados os difratogramas experimentais e os calculados para $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ e $\text{Au}/\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$, respectivamente, obtidos por meio do método de Rietveld.

Figura 5 – Refinamento de Rietveld (a) $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ e (b) $\text{Au}/\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$. Difratograma experimental (vermelho), calculado (preto), diferença (experimental-calculado, cinza) e posições de Bragg das fases identificadas (azul).

Fonte: Autoria própria.

Como esperado, os picos dos difratogramas do espinélio (MnCo_2O_4) estão de acordo com a posição dos picos dos difratogramas padrão (JCPDS). Ainda é possível notar a presença de ouro no material $\text{Au/MnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$, uma vez que ombros são observados nos picos do suporte nas posições de 2Θ esperadas (38,4; 44,6; 64,9; 77,9; 82,2 graus) para os picos do ouro puro. Além disso, por meio deste método de refinamento foi possível obter o tamanho médio dos cristalitos para os dois materiais e, os valores obtidos são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Tamanho dos cristalitos (nm) dos materiais estudados, obtidos por meio do método de Rietveld.

Eletrrocatalisadores	Tamanho dos cristalitos (nm)	
	Óxido	Ouro
$\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$	4,66	-
$\text{Au/MnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$	6,19	1,68

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 2 contém os tamanhos dos cristalitos obtidos por meio do refinamento de Rietveld, mostrados nas Figuras 6 (a), (b) e (c). Como esperado, o tamanho do cristalito do MnCo_2O_4 foi maior do que $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ (Tabela 1) devido à alta temperatura empregada para a eliminação do carbono suporte do espinélio.

Tabela 2 – Tamanho dos cristalitos (nm) dos materiais estudados, obtidos por meio do método de Rietveld.

Eletrrocatalisadores	Tamanho dos cristalitos (nm)	
	Óxido	Ouro
MnCo_2O_4	108,06	-
$\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{Au}$ 20 wt%	107,93	12,10
$\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{Au}$ 50 wt%	116,32	37,00

Fonte: Autoria própria.

As Figuras 6 (a), (b) e (c) mostram os difratogramas experimentais e calculados para MnCo_2O_4 , $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{Au}$ 20 wt% e $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{Au}$ 50 wt%.

Figura 6 – Refinamento de Rietveld (a) MnCo_2O_4 , (b) $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{Au}$ 20 wt% e (c) $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{Au}$ 50 wt%. Difratograma experimental (vermelho), calculado (preto), diferença (experimental-calculado, cinza) e posições de Bragg das fases identificadas (azul).

Fonte: Autoria própria.

As Figuras 7 (a), (b) e (c) mostram os difratogramas experimentais e calculados para SnO_2 , SnO_2/Au 20 wt% e SnO_2/Au 50 wt%. E a Tabela 3 contém o tamanho dos cristalitos obtidos por meio do refinamento de Rietveld.

Figura 7 – Refinamento de Rietveld (a) SnO_2 , (b) SnO_2/Au 20 wt% e (c) SnO_2/Au 50 wt%. Difratograma experimental (vermelho), calculado (preto), diferença (experimental-calculado, cinza) e posições de Bragg das fases identificadas (azul).

Fonte: Autoria própria.

Tabela 3 – Tamanho dos cristalitos (nm) dos materiais estudados, obtidos por meio do método de Rietveld.

Eletrrocatalisadores	Tamanho dos cristalitos (nm)	
	Óxido	Ouro
SnO ₂	22,29	-
SnO ₂ /Au 20 wt%	24,48	25,75
SnO ₂ /Au 50 wt%	21,64	48,50

Fonte: Autoria própria.

Os valores de tamanho de cristalito, mostrados nas tabelas acima, estão de acordo com as imagens de TEM (Figuras 8 (a) e (b)), pois são notadas regiões com consideráveis aglomerações de ouro e regiões compostas por pequenos cristalitos de ouro dispersos heterogeneamente na superfície de SnO₂ e MnCo₂O₄. A Tabela 4 contém os resultados obtidos por EDS para a quantificação de ouro suportado nos óxidos estudados. É observado que a quantidade de ouro suportada no óxido de estanho não foi próxima aos valores nominais (20 e 50 wt%), o que pode estar relacionado à dispersão heterogênea de Au na superfície do SnO₂, como pode ser visto na imagem de TEM (Figura 8 (b)) e/ou à síntese utilizada, uma vez que ao filtrar o precipitado (material final) ainda foi observada a presença de ouro no sobrenadante e/ou a não redução de todo o precursor de ouro utilizado, levando a uma menor carga de ouro ancorada no SnO₂. Já os valores estimados para o material MnCo₂O₄/Au estão próximos aos seus valores nominais.

Figura 8 – Imagens de TEM para (a) MnCo₂O₄/Au e (b) SnO₂/Au, com 50 e 20 wt% de ouro, respectivamente.

Fonte: PASQUALETI, A. M.; OLIVEIRA, F. E. R.; LIMA, F. H. B., 2015, p. 2173. (18)

Tabela 4 – Composição dos materiais estudados obtida por EDS.

Eletrocatalisadores	20 wt% de Au	50 wt% de Au
SnO ₂ /Au	10,64	28,88
MnCo ₂ O ₄ /Au	18,75	49,91

Fonte: Autoria própria.

A Figura 9 (a) apresenta as voltametrias cíclicas obtidas para MnCo₂O₄/C, Au/MnCo₂O₄/C e Au/C (para comparação). A voltametria cíclica obtida para MnCo₂O₄/C é caracterizada pela presença de um pico anódico em $\approx 1,1$ V vs. RHE. Já no sentido catódico da curva, é observado um pequeno pico em ≈ 1 V e um pico mais amplo entre $\approx 0,7$ e 0 V. As mesmas observações são feitas para a Figura 9 (b), principalmente no material MnCo₂O₄/Au 50 wt%. Considerando que esse perfil voltamétrico é diferente dos perfis de Mn_yO_x/C e Co_yO_x/C (16), é possível inferir que esse espinélio possui propriedades redox diferentes dos seus óxidos puros.

Foi possível observar que os picos anódicos são semelhantes para os voltamogramas do MnCo₂O₄/C, Au/MnCo₂O₄/C e MnCo₂O₄/Au 50 wt%. Porém, o pico catódico tanto do Au/MnCo₂O₄/C quanto do MnCo₂O₄/Au 50 wt% foi deslocado para maiores valores de potencial, o que pode ser atribuído a: (i) uma maior facilidade de redução das espécies envolvidas no óxido devido à interação com o ouro e, (ii) aumento da condutividade ou maior “acessibilidade” aos processos redox do espinélio, devido ao contato íntimo com os átomos de ouro. Além disso, para os materiais híbridos Au/MnCo₂O₄/C e MnCo₂O₄/Au 20 e 50 wt%, não são notadas semelhanças com os voltamogramas do Au/C e SnO₂/Au 50 wt%, prevalecendo os picos do espinélio. Possivelmente, os picos anódicos e catódicos associados ao ouro estão inseridos nos picos do espinélio, já que este último apresentou correntes de maior magnitude para a formação e redução de espécies em relação ao Au/C e SnO₂/Au 50 wt%.

Figura 9 – Comparação entre os voltamogramas cíclicos obtidos para as nanopartículas de (a) Au/C, MnCo₂O₄/C e Au/MnCo₂O₄/C; (b) SnO₂/Au e MnCo₂O₄/Au, ambos nas proporções teóricas de 20 e 50 wt% de ouro. Eletrólito: KOH 1 mol L⁻¹ saturado com N₂. Velocidade de varredura: 10 mV s⁻¹.

Fonte: Adaptação de PASQUALETI, A. M.; OLIVEIRA, F. E. R.; LIMA, F. H. B., 2015, p. 2172. (18)

Com intuito de verificar a veracidade do tópico (ii) do parágrafo acima, o espinélio puro (MnCo₂O₄) foi colocado em forma de camada fina em um disco de carbono vítreo (eletrodo de trabalho). A célula empregada foi a mesma descrita no item 3.1.3 do procedimento experimental. Ao saturar o eletrólito de KOH com N₂, voltametrias cíclicas foram registradas a 50 mV s⁻¹. A curva obtida é mostrada em preto na Figura 10. É observada a ausência de picos no voltamograma, indicando que os processos redox do MnCo₂O₄ não foram acessados devido a sua baixa condutividade elétrica. Depois do registro desse voltamograma, uma pequena alíquota

(μL) de HAuCl_4 foi colocada no eletrólito e após saturação do eletrólito com N_2 novamente, novas voltametrias foram coletadas. Uma das voltametrias obtidas é mostrada em azul na Figura 10. Dessa vez, todos os processos redox do espinélio são alcançados, uma vez que esse voltamograma é similar àquele mostrado na Figura 9 (a) – $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$. Também é observado claramente esses processos no material $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{Au}$ (Figura 9 (b)), o que indica que as reações redox podem ser acessadas devido à presença do ouro. Estes experimentos indicaram que para ter acesso a essas reações, há necessidade das nanopartículas de ouro estarem em contato entre si ou formarem uma fase contínua na superfície do disco de carbono vítreo, por exemplo. Um resultado semelhante foi obtido para platina suportada em $\text{SnO}_2\text{-}\delta$ dopado com nióbio, onde a condutividade elétrica aumentou com o aumento da quantidade de platina (67).

Figura 10 – Voltametrias cíclicas em MnCo_2O_4 sem e com a presença do precursor de ouro (HAuCl_4) no eletrólito. Eletrólito: KOH 1 mol L^{-1} saturado com N_2 . Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .

Fonte: Autoria própria.

A análise do estado de oxidação do manganês e do cobalto, presentes no óxido suportado em carbono ($\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$), foram realizadas por meio de XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) *in situ*, nas bordas K desses elementos, em diferentes potenciais dentro do domínio da ORR (Figuras 11 (a) e (b)). As mesmas medidas não foram realizadas no intervalo de potencial da OER devido à formação de bolhas, as quais perturbam o feixe durante a medida. Os espectros de absorção de

raios X para os metais de transição fornecem informações sobre as transições eletrônicas nos níveis mais internos do átomo, ou seja, transições de elétrons do orbital 1s ou 2p para a camada de valência e para o contínuo. Observando as Figuras 11 (a) e (b), em ambos os casos, são notadas regiões com baixos valores de absorção em menores valores de energia. Essas regiões são chamadas de região de pré-borda (*pre-edge*) e estão relacionadas com as transições eletrônicas com absorção de energia inferior à energia de ligação. Quando a energia fornecida tiver um valor suficiente para remover elétrons do átomo que a absorve, há um aumento repentino na absorção, como pode ser visto nas Figuras 11. Essas regiões são chamadas de borda de absorção (*edge*). Após a borda de absorção, há transições para o estado do contínuo, pois há absorção de energias maiores do que a energia de ligação. Essa região é dividida em região de XANES e de EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*). As Figuras 11 mostram somente a região de XANES, que assim como mencionado no início deste parágrafo, traz informações relacionadas ao estado de oxidação do átomo de estudo (68).

É observado nas Figuras 11 (a) e (b) que os principais picos de absorção para o Mn e Co se deslocam para valores menores de energia com a diminuição do potencial aplicado no eletrodo. Comparando esses resultados com os espectros padrão desses dois metais (14,69), conclui-se que tanto o Mn quanto o Co têm seus estados de oxidação alterados de (IV) para (II). Portanto, mesmo sabendo que o perfil voltamétrico do material espinélico ($\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$) é diferente do perfil de seus metais constituintes, resultando em um material diferente, acredita-se que ambos os átomos (Mn e Co) contribuem para o processo redox, uma vez que ambos têm seus estados de oxidação mudados.

Figura 11 – Espectros de XANES *in situ* obtidos na borda K do (a) Co e (b) Mn, em diferentes potenciais do eletrodo. Eletrólito: KOH 1 mol L⁻¹.

Fonte: Adaptação de PASQUALETI, A. M.; OLIVEIRA, F. E. R.; LIMA, F. H. B., 2015, p. 2173. (18)

Estudos de XPS (*X-ray Photoelectron Microscopy*) de $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$, com diferentes proporções entre Mn e Co, indicaram que a substituição progressiva de Co por Mn aumenta a razão Co(II)/Co(III) (70). De fato, os espectros de XANES *in situ* do Co mostraram a eletro-redução para Co(II), começando em aproximadamente 0,8 V vs. RHE. Já para o Mn, os espectros mostraram a eletro-redução para Mn(III) abaixo deste potencial. Portanto, a combinação dos resultados de XANES e voltametria cíclica (Figura 9) indicam que o pico anódico em 1,1 V é caracterizado pela oxidação paralela de Mn(III) para Mn(IV) e de Co(II) para Co(III). O pequeno ombro em 1,5 V pode estar relacionado à oxidação de cobalto para Co(IV). Sendo assim, o pequeno

pico catódico está relacionado com a redução para Co(III) e o pico catódico mais amplo está associado à redução sobreposta para Co(II) e para Mn(III), com redução adicional para Mn(II) em potenciais mais baixos.

A Figura 12 mostra as curvas de polarização obtidas para os materiais suportados em carbono, os quais foram estudados somente para avaliar a tendência de atividade eletrocatalítica sem a interferência de problemas associados com baixa condutividade elétrica do material, uma vez que estavam suportados em carbono (condutor elétrico). Para comparação, foram incluídas as curvas obtidas para carbono Vulcan (não tratado), Au/C e para Pt/C. É observado que, apesar da platina apresentar alta atividade e alto número de elétrons envolvidos na ORR (alta corrente limite, seguindo o mecanismo direto via $4 e^-$ – Equação 7), o ouro apresenta praticamente o mesmo potencial de início de reação (*onset*), o que mostra sua boa atividade eletrocatalítica para a ORR em meio alcalino. O início da ORR em Au/MnCo₂O₄/C foi semelhante ao Au/C e, sua corrente limite foi aumentada devido a presença de MnCo₂O₄/C, ou seja, houve melhora no *onset* da reação e um aumento no número de elétrons. Assim, analisando as curvas de polarização, é notada a ocorrência de um efeito sinérgico entre o óxido e o ouro, uma vez que a combinação deles é melhor em termos de atividade do que eles separadamente.

Figura 12 – Curvas de ORR obtidas para carbono Vulcan, Au/C, Pt/C, MnCo₂O₄/C e Au/MnCo₂O₄/C. Eletrólito: KOH 1 mol L⁻¹ saturado com O₂. Velocidade de varredura: 1 mV s⁻¹. Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm.

Fonte: Adaptação de PASQUALETI, A. M.; OLIVEIRA, F. E. R.; LIMA, F. H. B., 2015, p. 2173. (18)

Ainda com relação à Figura 12, é possível observar que o mecanismo da reação de redução de oxigênio para o carbono Vulcan ocorre via 2 elétrons. Apesar deste suporte apresentar atividade para a ORR, fica evidente que ele não é o único responsável pelas atividades dos demais eletrocatalisadores, já que estes apresentaram atividades superiores quando comparadas à do carbono puro.

Diante da complexidade da reação de redução de oxigênio, torna-se complicado quantificar/calcular o número de elétrons transferidos durante essa reação nos materiais aqui estudados. O número de elétrons é obtido em função da taxa de reação, sendo esta função do potencial e, uma vez que o mecanismo da ORR ainda não é totalmente compreendido e os valores dos parâmetros variam e/ou ainda não são conhecidos, há grandes incertezas associadas ao cálculo do número de elétrons, de maneira que muitas vezes são obtidos valores que não têm significado físico (71). Sendo assim, neste trabalho não foram feitos cálculos do número de elétrons, mas curvas de Koutecky-Levich foram confeccionadas a partir das curvas de polarização, obtidas para os dois materiais, em diferentes velocidades de rotação do eletrodo (100, 400, 625, 900, 1600 e 2500 rpm), para uma análise qualitativa do número de elétrons transferidos. As Figuras 13 (a) e (b) são as curvas para $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ e $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{Au}$ 50 wt%, respectivamente. Como pode ser visto em ambas as figuras, cada potencial apresenta duas inclinações de reta distintas, o que indica que a reação segue via diferentes mecanismos, que de acordo com a literatura está relacionado ao já mencionado mecanismo via $2\text{e}^- + 2\text{e}^-$ (14,16) (levando à transferência de quatro elétrons em baixas rotações do eletrodo, pois os íons peróxidos formados podem ficar nas proximidades do eletrodo e ser reduzido, levando a um processo global de aproximadamente quatro elétrons). Vale ressaltar aqui que os pontos das curvas para 0,70 e 0,75 V, Figura 13 (b), não seguiram a mesma tendência dos pontos obtidos para potenciais mais baixos, pois possivelmente pode ter tido influências relacionadas a limitada condutividade elétrica do material $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{Au}$ 50 wt%.

Figura 13 – Curvas de Koutechy-Levich para a ORR em (a) $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ e (b) $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{Au}$ 50 wt%. Eletrólito: H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} saturado com O_2 . Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} .

Fonte: Autoria própria.

O ouro possui fraca adsorção para as moléculas de O_2 , devido à sua baixa densidade de estados eletrônicos ocupados próximo ao nível de Fermi. Sendo assim, há dificuldades para quebrar a ligação $\text{O}-\text{O}$, levando à formação de peróxido (produto final da reação), portanto gerando 2 elétrons. Por outro lado, o espinélio de manganês-cobalto pode quebrar a ligação $\text{O}-\text{O}$ ou pode ajudar na reação de desproporcionamento do íon peróxido (72) (Equação 10). Neste caso, a ORR no $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{Au}$ possivelmente se inicia nos átomos de ouro, produzindo íons peróxido em altos potenciais. Em seguida, as espécies intermediárias se movem para os sítios

ativos do espinélio (efeito *spillover*) e reagem novamente, seguindo a reação de desproporcionamento do intermediário formado (peróxido) ou da quebra da ligação O–O, o que aumenta o número de elétrons trocados por cada molécula de O₂, isso considerando um material (MnCo₂O₄/Au) no qual seus átomos de ouro possuam alta área e, portanto, contato e boa interação com o espinélio.

Similarmente ao Au/MnCo₂O₄/C (Figura 12), a ORR em MnCo₂O₄/Au (Figura 14 (a)) começou em potencial próximo ao potencial de redução de oxigênio no ouro puro (SnO₂/Au) e, exibiu maior corrente limite devido a presença de MnCo₂O₄, indicando maior número de elétrons envolvidos durante o curso da ORR. Embora a análise da corrente limite e do número de elétrons fique prejudicada pelo fato do óxido de estanho ser um material de baixa condutividade elétrica, como pode ser observado, SnO₂ é inativo para a ORR, portanto foi possível separar a contribuição das nanopartículas de ouro utilizando o material SnO₂/Au.

Para a OER (Figura 14 (b)), as curvas para os materiais MnCo₂O₄/Au apresentam maior atividade em relação ao material formado por SnO₂/Au e em relação à curva do branco (SnO₂), o que indica que a deposição de ouro no espinélio também contribui para a OER. De acordo com trabalhos anteriores (17,20,73) o aumento da atividade, devido à presença de ouro, pode estar associado à mudança do caminho reacional da OER, ou ao aumento da quantidade das espécies mais ativas para o OER no espinélio (Co(IV)).

Tanto para a ORR quanto para a OER (Figura 14 (a) e (b), respectivamente), o aumento da quantidade de Au de 20 para 50 wt% levou a um aumento considerável de atividade. Isso pode ser atribuído à soma de três principais efeitos: (i) aumento de área total de ouro na superfície do suporte de SnO₂; (ii) efeito sinérgico entre os átomos do óxido espinélico e o ouro, promovendo um ganho de atividade global e (iii) aumento da condutividade elétrica, o que leva à uma diminuição da polarização por queda ôhmica. Como visto nas imagens de TEM (Figuras 8 (a)), as partículas de ouro além de estarem heterogeneamente distribuídas sobre MnCo₂O₄, apresentam diferentes tamanhos, o que minimiza a interação entre o ouro e o espinélio, uma vez que se tem baixa área de ouro. Sendo assim, é necessário o desenvolvimento de melhores métodos para a deposição de ouro no espinélio, de maneira a se obter maior área e melhorar o contato entre eles.

Figura 14 – Curvas de (a) ORR – 1600 rpm e (b) OER, obtidas para SnO_2/Au e $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{Au}$ ambos nas proporções de 20 e 50 wt% de ouro e, SnO_2 para comparação. Eletrólito: KOH 1 mol L^{-1} . Velocidade de varredura: 1 mV s^{-1} .

Fonte: Adaptação de PASQUALETI, A. M.; OLIVEIRA, F. E. R.; LIMA, F. H. B., 2015, p. 2173. (18)

PARTE II

Eletrocatalisadores alternativos para a ORR em eletrólito ácido

4.2 Carbetos e nitretos de molibdênio ($\text{Mo}_2\text{C-MoN}$)

Como ponto de partida para início dos estudos relacionados a reação de redução de oxigênio (ORR) em carbeto e nitreto de molibdênio, a Figura 15 mostra os resultados obtidos para a ORR em MoO_3 comercial + Vulcan, em Mo_2C (molibdato) + Vulcan e em Mo_2C (MoO_3) + Vulcan. Como descrito na seção de procedimento experimental, os carbeto de molibdênio foram sintetizados a partir de molibdato de amônio e óxido de molibdênio, o que explica a indicação entre parênteses na legenda inserida na figura. No sentido de evitar interferências relacionadas à condutividade elétrica dos materiais em estudo, em todos os casos, salvo indicação, carbono Vulcan foi adicionado ao catalisador para a preparação das suspensões e posterior depósito sobre o disco de carbono vítreo do eletrodo de trabalho, justificando o porquê da presença de “+ Vulcan” na legenda inserida na Figura 15.

Os resultados (Figura 15) mostram que óxido de molibdênio não é um bom catalisador para a ORR, uma vez que baixas correntes faradaicas foram obtidas ao longo de toda a faixa de potencial estudado (28). Não muito diferente da atividade para a ORR vista para o MoO_3 comercial, está o Mo_2C (molibdato). Já o Mo_2C (MoO_3), foi o que apresentou melhor *onset* de reação e maior densidade de corrente. Os carbeto apresentam propriedades catalíticas semelhantes às dos metais nobres para algumas reações (74). O motivo dessas semelhanças está relacionado com a formação do carbeto. De acordo com a literatura (25,27), essa formação leva ao aumento da distância entre metal-metal, promovendo maior densidade de estados próximos ao nível de Fermi, em comparação ao elemento no estado fundamental. Porém carbeto, como o de molibdênio, por exemplo, são oxidados quando submetidos a altos potenciais, o que limita a sua utilização para a ORR.

Figura 15 – Curvas de ORR obtidas pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos obtidos em eletrólito saturado com Ar. Eletrólito: H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} saturado com O_2 . Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} . Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm.

Fonte: Autoria própria.

De maneira a comprovar as fases presentes nos materiais mostrados anteriormente, as Figuras 16 (a), (b) e (c) trazem os difratogramas obtidos para cada catalisador e suas respectivas identificação de fases (EVA versão 4.2 (Bruker)). O MoO_3 comercial utilizado, Figura 16 (a), foi relacionado com o difratograma padrão do MoO_3 (PDF 89-7112), o qual pertence ao sistema cristalino ortorrômbico. Tanto para Mo_2C (molibdato) (Figura 16 (b)), quanto para Mo_2C (MoO_3) (Figura 16 (c)) foram identificadas as fases Mo_2C (PDF 79-0744) e MoO_2 (PDF 73-1249), cujos sistemas cristalinos são ortorrômbico e monoclinico, respectivamente. Como pode ser visto na Figura 16 (b), os picos relacionados a fase MoO_2 são muito mais intensos que os mesmos picos da Figura 16 (c), indicando nesse caso, que o Mo_2C (molibdato) possui maior quantidade de óxido de molibdênio do que o Mo_2C (MoO_3). Essa observação está de acordo com os resultados registrados para a ORR na Figura 15, onde foi mostrado que a curva do carvão via molibdato apresentou atividade para a ORR similar ao MoO_3 comercial, justamente devido a maior quantidade de MoO_2 na sua constituição. Apesar dos sistemas cristalinos desses dois óxidos serem diferentes, acredita-se que ambos os óxidos não são bons catalisadores para a ORR.

Figura 16 – Difratomogramas de Raios X obtidos para (a) MoO_3 comercial, (b) Mo_2C (molibdato) e (c) Mo_2C (MoO_3).

Fonte: Autoria própria.

Embora carbetos de metais de transição apresentem certa atividade para a ORR, dependendo de sua estrutura (26), fica evidente pela Figura 15 que essa atividade é limitada pelo baixo potencial de início da reação e também pela baixa densidade de corrente fornecida. Em contrapartida, nitretos de metais de transição vêm apresentando considerável atividade e estabilidade para a ORR (29). Diante

disso, são crescentes os estudos de carbeto, nitreto e carbonitreto de metais de transição (6,75,76) para aplicação em cátodos de células a combustível. Sendo assim, tendo como motivação os promissores resultados para a ORR em carbonitreto de metais de transição, o próximo passo desse trabalho foi nitratar os carbeto cujos resultados foram mostrados anteriormente. Para a nitração, Mo_2C (molibdato) e Mo_2C (MoO_3) foram submetidos a tratamentos térmicos sob atmosfera de amônia. As curvas para ORR registradas para esses novos materiais estão na Figura 17, a qual também apresenta a curva do Mo_2C (MoO_3), como forma de comparação. Quanto aos nomes dados as curvas, $\text{MoN} + \text{Mo}_2\text{C}$ (MoO_3) + Vulcan refere-se ao material obtido a partir da nitração do carbeto via MoO_3 e, $\text{MoN} + \text{Mo}_2\text{C}$ (molibdato) + Vulcan ao material obtido a partir da nitração do carbeto via molibdato de amônio. Aqui, novamente, “+ Vulcan” indica a adição de carbono Vulcan para a preparação da suspensão do catalisador. Tanto a curva verde, quanto a laranja (Figura 17) apresentaram melhoras significativas de atividade para a ORR em comparação a curva do carbeto (preta pontilhada), significando que a presença do nitreto no carbeto contribuiu para a catálise de oxigênio.

Figura 17 – Curvas de ORR obtidas pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos obtidos em eletrólito saturado com Ar. Eletrólito: H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com O_2 . Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} . Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm.

Fonte: Autoria própria.

Cabe aqui ressaltar que a adição de carbono Vulcan, para a preparação da suspensão dos materiais em estudo, foi essencial para melhor interpretação dos resultados, tendo em vista que esses materiais são pouco condutores elétricos e que, portanto, há a necessidade da presença de carbono para permitir a transferência de elétrons. Essa observação pode ser notada na Figura 18, onde MoN + Mo₂C (molibdato) apresenta atividade para a ORR bem menor do que MoN + Mo₂C (molibdato) + Vulcan. Vale aqui destacar que é baixa a atividade do carbono Vulcan para essa reação e que, portanto, a atividade vista para MoN + Mo₂C (molibdato) + Vulcan vem do eletrocatalisador de molibdênio e não do carbono.

Figura 18 – Curvas de ORR, com e sem a adição física de carbono Vulcan, obtidas pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos obtidos em eletrólito saturado com Ar. Eletrólito: H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ saturado com O₂. Velocidade de varredura: 5 mV s⁻¹. Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm.

Fonte: Autoria própria.

Com intuito de compreender o motivo pelo qual houve diferenças de atividade entre MoN + Mo₂C (MoO₃) + Vulcan (curva verde) e MoN + Mo₂C (molibdato) + Vulcan (curva laranja), Figura 17, o método de Rietveld foi empregado para determinação da quantidade das fases presentes nesses dois materiais. O refinamento realizado nos seus respectivos difratogramas são mostrados nas Figuras 19 (a) e (b). Já as porcentagens das fases encontradas estão inseridas na Tabela 5, juntamente com seus tamanhos de cristalitos.

Como visto na Tabela 5, MoN + Mo₂C (MoO₃) é composto por 21,97 % de MoN e 78,03 % de Mo₂C. A maior quantidade de carbeto na composição desse material, justifica sua menor atividade para a ORR, Figura 17, em comparação a MoN + Mo₂C (molibdato), cuja composição é de 41,95 % de MoN e de 58,05 % de Mo₂C. Além da maior quantidade de Mo₂C no MoN + Mo₂C (MoO₃), o tamanho médio dos cristalitos das suas fases, são relativamente maiores do que os cristalitos das fases do MoN + Mo₂C (molibdato), o que também pode justificar sua menor atividade catalítica para a ORR, uma vez que quanto maior o cristalito, menor a área exposta para a ocorrência da reação.

Figura 19 – Refinamento de Rietveld (a) MoN + Mo₂C (MoO₃) e (b) MoN + Mo₂C (molibdato). Difratoograma experimental (vermelho), calculado (preto), diferença (experimental-calculado, cinza) e posições de Bragg das fases identificadas (azul).

Fonte: Autoria própria.

Tabela 5 – Composição (%) e tamanho dos cristaltos (nm) dos materiais estudados, obtidos por meio do método de Rietveld.

Catalisadores	Composição (%)		Tamanho dos cristaltos (nm)	
	MoN	Mo ₂ C	MoN	Mo ₂ C
-				
MoN + Mo ₂ C (MoO ₃)	21,97	78,03	27,79	36,42
MoN + Mo ₂ C (molibdato)	41,95	58,05	15,07	29,42

Fonte: Autoria própria.

Diante da aparente tendência de que quanto maior a quantidade da fase nitreto no carbeto de molibdênio, melhor a atividade catalítica para a ORR, foi triplicado o tempo de nitretação do carbeto sob atmosfera de amônia. A curva para a ORR obtida para esse material, aqui nomeado como MoN + Mo₂C (molibdato) + Vulcan (3h em NH₃), é mostrada na Figura 20 em comparação a curva previamente apresentada de MoN + Mo₂C (molibdato) + Vulcan.

Figura 20 – Curvas de ORR obtidas pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos obtidos em eletrólito saturado com Ar. Eletrólito: H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ saturado com O₂. Velocidade de varredura: 5 mV s⁻¹. Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm.

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 20 é notado que ambos materiais apresentam atividades parecidas, o que está de acordo com os resultados obtidos a partir do método de Rietveld. O refinamento do difratograma é mostrado na Figura 21 e a composição e tamanho dos cristalitos estão inseridos na Tabela 6. As atividades catalíticas similares podem estar relacionadas com as similares porcentagens das fases MoN e Mo₂C (41,95 % e 46,79 % de MoN em MoN + Mo₂C (molibdato) e MoN + Mo₂C (molibdato) (3h em NH₃), respectivamente) e os similares tamanhos de cristalitos entre esses dois materiais, conforme pode ser visto nas Tabelas 5 e 6.

Figura 21 – Refinamento de Rietveld do MoN + Mo₂C (molibdato) (3h em NH₃). Difratograma experimental (vermelho), calculado (preto), diferença (experimental-calculado, cinza) e posições de Bragg das fases identificadas (azul).

Fonte: Autoria própria.

Tabela 6 – Composição (%) e tamanho dos cristalitos (nm) do material estudado, obtidos por meio do método de Rietveld.

Catalisador	Composição (%)		Tamanho dos cristalitos (nm)	
	MoN	Mo ₂ C	MoN	Mo ₂ C
MoN + Mo ₂ C (molibdato) 3h em NH ₃	46,79	53,21	20,26	29,20

Fonte: Autoria própria.

Para ajudar, ainda, no entendimento do porque a presença de nitreto no carbetos traz efeitos positivos para a ORR, foram sintetizados nitretos de molibdênio e os resultados obtidos estão na Figura 22. O material da curva em cinza, nomeada como Mo_xN_y , foi obtido por meio da nitretação de MoO_3 comercial e, a partir do refinamento utilizando o método de Rietveld, Figura 23 (a), foi possível determinar a quantidade percentual das suas fases constituintes e seus tamanhos de cristalitos, que estão inseridos na Tabela 7. A partir do refinamento, Mo_xN_y é composto por 9,73 % de MoN (sistema cristalino hexagonal) e 90,27 % de Mo_3N_2 (sistema cristalino cúbico). Em contrapartida, o material obtido por meio da nitretação de Mo_2S_3 , nomeado como MoN, curva em magenta (Figura 22), é composto por diferentes fases de nitreto sendo 62,08 % de MoN, 13,81 % de Mo_3N_2 , 10,44 % de Mo_5N_2 e 13,67 % de $\text{Mo}_2\text{N}_{0,76}$, valores esses inseridos na Tabela 7 e obtidos por meio do método de Rietveld, Figura 23 (b).

Tanto os carbetos quanto os nitretos são obtidos a partir da incorporação de átomos de carbono e nitrogênio, respectivamente, na rede do metal. Muitos metais de transição possuem estrutura cúbica de corpo centrado (bcc – *body centered cubic*), como é o caso do molibdênio. Entretanto, essa estrutura não é geometricamente viável para acomodar átomos de carbono e nitrogênio para a formação de carbetos e nitretos. De acordo com a teoria, para que de fato haja a formação desses materiais, a estrutura que antes era do tipo bcc passa a ser do tipo fcc ou hcp (fcc – *face centered cubic*; hcp – *hexagonal close packed*). Essas novas estruturas possuem sítios octaédricos com tamanhos suficientes para acomodar os átomos de carbono ou nitrogênio. De acordo com estudos, a formação dessa nova estrutura leva a um ligeiro aumento da distância entre os átomos do metal. Apesar das ligações intersticiais dos carbetos e dos nitretos não serem bem compreendidas, acredita-se que não haja ligações carbono-carbono e nitrogênio-nitrogênio, mas sim ligações metal-carbono, metal-nitrogênio e metal-metal. Essas ligações são combinações de ligações iônicas (transferência de elétrons do metal para o carbono e nitrogênio), ligações metálicas e ligações covalentes (entre a banda d do metal e a banda p do carbono e do nitrogênio e, também, devido as interações entre os átomos do metal). Sabe-se ainda, que os carbetos e os nitretos possuem vacâncias de átomos em suas redes. Ambos os materiais permitem vacâncias de carbono e nitrogênio, porém somente o nitreto também permite a vacância do metal (77). Diante dessas explicações, observa-se o quão complexa é a formação dessas estruturas e o quanto se pode mudar as propriedades dos carbetos e dos nitretos por meio da variação da composição e a

presença de defeitos e vacâncias. Sendo assim, são muitos os fatores estruturais e eletrônicos que podem influenciar na atividade eletrocatalítica de ambos os materiais.

Estudos (29) mostraram que a adsorção de oxigênio é facilitada e conseqüentemente há uma melhora na atividade para a ORR, em nitretos de molibdênio com estrutura cristalina hexagonal. Mudanças no estado de oxidação do molibdênio devido aos diferentes números de coordenação desse átomo em diferentes sítios dessa estrutura podem estar relacionados a boa atividade de nitretos para a ORR. Diante disso, é esperado e, comprovado pela Figura 22, que o material Mo_xN_y , constituído majoritariamente por um nitreto (Mo_3N_2) de estrutura cúbica apresente menor atividade catalítica para a ORR que o material MoN, cuja fase majoritária é de estrutura hexagonal. Outra explicação do por que os nitretos podem ser tão eficientes eletrocatalisadores para a ORR está na sua formação. De acordo com a literatura (25,74,78) e como mencionado anteriormente, há uma expansão da rede metálica para a formação de carbetos e nitretos, resultando na contração da banda d e, portanto, no aumento da densidade de estados (DOS – *Density of States*) próxima ao nível de Fermi, sendo, possivelmente, essa redistribuição de DOS a responsável pelas semelhanças das propriedades catalíticas de nitretos e carbetos às propriedades de metais nobres.

Figura 22 – Curvas de ORR obtidas pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos obtidos em eletrólito saturado com Ar. Eletrólito: H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} saturado com O_2 . Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} . Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm.

Fonte: Autoria própria.

Figura 23 – Refinamento de Rietveld do (a) Mo_xN_y e (b) MoN. Difrátograma experimental (vermelho), calculado (preto), diferença (experimental-calculado, cinza) e posições de Bragg das fases identificadas (azul).

Fonte: Autoria própria.

Tabela 7 – Composição (%) e tamanho dos cristaltos (nm) dos materiais estudados, obtidos por meio do método de Rietveld.

Catalisador	Composição (%)				Tamanho dos cristaltos (nm)			
	MoN	$\text{Mo}_2\text{N}_{0,76}$	Mo_3N_2	Mo_5N_6	MoN	$\text{Mo}_2\text{N}_{0,76}$	Mo_3N_2	Mo_5N_6
-								
Mo_xN_y	9,73	-	90,27	-	8,83	-	9,18	-
MoN	62,08	13,67	13,81	10,44	26,71	74,78	14,89	-

Fonte: Autoria própria.

A Figura 24 (a) mostra as voltametrias cíclicas de MoO₃ comercial, Mo₂C (MoO₃) e MoN, obtidas em eletrólito saturado com Ar, em comparação as suas respectivas curvas de ORR. Como observado nos três voltamogramas, não são visíveis picos reversíveis de oxidação/redução das espécies. Logo, não é possível relacionar a presença de pares redox com o início da ORR. Diferentemente de estudos (79) de materiais formados por ferro coordenado a nitrogênio (Fe-N_x), onde propuseram haver uma forte correlação entre o início da ORR com o par redox Fe²⁺/Fe³⁺. As Figuras 24 (b) e (c) trazem as curvas de ORR e de atividade catalítica para a ORR em função da massa (*i_m*) de todos os materiais estudados nesta parte do trabalho, respectivamente. Para a verificação da reprodutibilidade dos resultados, alguns materiais foram testados mais do que duas vezes, onde as barras de erros refletem os erros experimentais (Figura 24 (c)). Analisando ambas as figuras, verifica-se que o material com menor atividade para a ORR é o MoO₃ comercial, seguido por Mo_xN_y e por Mo₂C (MoO₃), embora em potenciais próximos a 0,25 V o seu valor de *i_m* possa ter grande variação. As atividades de MoN (magenta) e MoN + Mo₂C (MoO₃) (verde) são próximas e, uma das possíveis explicações dessa similaridade em atividade pode estar associada ao tamanho do cristalito da fase MoN nesses dois materiais. A fase MoN presente no material MoN + Mo₂C (MoO₃) possui tamanho de cristalito igual a 27,79 nm (Tabela 5) e 26,71 nm no material MoN (Tabela 7), ou seja, os tamanhos são parecidos e, portanto, pode justificar as atividades para a ORR observadas nas Figuras 24 (b) e (c). Neste caso, a quantidade dessa fase presente nesses dois materiais parece não ter influência sobre a atividade, visto que MoN + Mo₂C (MoO₃) contém 21,97 % de MoN (Tabela 5) e MoN contém 62,08 % da fase MoN (Tabela 7) e mesmo assim as atividades são similares.

Assim como visto na Figura 24 (b), o MoN + Mo₂C (molibdato) (laranja) apresentou maior atividade catalítica para a ORR. Como mencionado anteriormente, essa atividade pode estar relacionada ao menor tamanho de cristalito (15,07 nm – Tabela 5) da fase MoN em comparação aos outros materiais. Este material em questão possui menor tamanho de cristalito e maior quantidade da fase MoN do que o MoN + Mo₂C (MoO₃), o que torna complicado o saber das razões pelas quais o MoN + Mo₂C (molibdato) foi mais ativo para a ORR. Como descrito na literatura (30), pode ser que haja um efeito sinérgico entre MoN e Mo₂C, facilitando a ORR em comparação ao nitreto e carbeto de molibdênio puros. Entretanto, a ocorrência desse efeito, parece ter dependência das quantidades entre as fases MoN e Mo₂C, uma vez que o material

MoN + Mo₂C (molibdato) foi mais ativo para a ORR em comparação ao MoN + Mo₂C (MoO₃). Além do mais, mudanças na morfologia dos materiais e na estrutura eletrônica dos mesmos (associada ao tamanho de cristalito), podem ter tido influência nas atividades observadas (29).

Figura 24 – (a) e (b) Resultados do estudo da ORR para os catalisadores em estudo; (c) Atividade da ORR em função da massa de catalisador colocado no disco de carbono vítreo. As curvas utilizadas foram obtidas primeiramente pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos obtidos sob atmosfera de Ar e posteriormente, pela média entre a corrente catódica e anódica de cada voltamograma. Eletrólito: H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ saturado com O₂. Velocidade de varredura: 5 mV s⁻¹. Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm. As barras de erros representam os desvios experimentais de pelo menos três experimentos realizados independentemente.

Fonte: Autoria própria.

As Figuras 25 (a), (b), (c) e (d) trazem o monitoramento da formação de íons peróxido durante a reação de redução de oxigênio, bem como a análise do número de elétrons produzidos durante essa reação no MoN + Mo₂C (molibdato). Por motivos já mencionados na subseção 4.1, o número de elétrons dos materiais aqui estudados não foi calculado. Em (a) e (b) são apresentados o sinal do anel para a formação de íons peróxido e a curva de ORR, respectivamente. Nestas mesmas figuras, ainda está presente o estudo de estabilidade do material antes e depois da condução de 1000 ciclos voltamétricos, obtidos a 100 mV s⁻¹, 1600 rpm, eletrólito saturado com O₂ e no mesmo intervalo de potencial da curva apresentada. Em (c) e (d) são apresentadas as curvas de polarização obtidas em várias velocidades de rotação do eletrodo e as curvas de Koutechy-Levich para a ORR, respectivamente.

Nas Figuras 25 (a) e (b), com o início da ORR no disco (*onset* de reação – potencial no qual a corrente começa a ser diferente de zero) há a detecção de íons peróxido no anel, como pode ser visto pelo aumento da corrente em (a). Após 1000 ciclos, ou seja, depois do teste de estabilidade, a atividade catalítica para a ORR diminuiu, visto o deslocamento para a esquerda da curva vermelha na figura (b). Já a corrente relacionada a formação de íons peróxido, em (a), foi maior, o que era de se esperar, uma vez que durante o teste de estabilidade as partículas dos materiais podem ter perdido sítios catalíticos que ora tinham o papel de conduzir a redução de O₂, mesmo que via a reação de desproporcionamento (Equação 10 – Introdução). Para analisar qualitativamente o número de elétrons transferidos durante a ORR, foram utilizadas curvas obtidas em várias velocidades de rotação do eletrodo, como mostrado na Figuras 25 (c). Como observado, com o aumento da velocidade de rotação do eletrodo, foi maior a corrente, o que mostra que a reação é dependente do transporte de massa de O₂. As curvas de Koutechy-Levich, Figura 25 (d), mostram inclinações parecidas para os potenciais entre 0,20 e 0,35 V, significando que o número de elétrons nesse intervalo de potencial foi parecido e possivelmente tenderam a dois elétrons, visto o valor de corrente alcançada na Figura 25 (c). As curvas vistas para os potenciais 0,40 e 0,45 V destoaram das demais pois nesses potenciais as correntes observadas na Figura 25 (c) são muito baixas e, nesse caso, a baixa condutividade elétrica do material pode ter tido contribuição. Essas mesmas análises foram feitas para os outros materiais (MoO₃, Mo₂C (MoO₃) e MoN + Mo₂C (MoO₃)) e foram obtidos resultados com tendências iguais as apresentadas acima e, portanto, os gráficos não são aqui mostrados.

Apesar disso, ainda não se sabe os motivos pelos quais materiais constituídos por carbetos e nitretos apresentam uma atividade para a ORR relativamente considerável, se levado em consideração que são materiais não nobres utilizados em meio ácido. Assim, ainda são muitos os estudos a serem feitos nesses materiais para que de fato haja o entendimento de quais são os sítios catalíticos ativos para a reação de redução de oxigênio e por que eles facilitam essa reação.

Figura 25 – MoN + Mo₂C (molibdato) + Vulcan. (a) Sinal do anel polarizado a 1,3 V vs. RHE: detecção da formação de íons peróxido. (b) Curvas de polarização para a ORR, obtidas a 1600 rpm. Curva verde: antes de 1000 ciclos. Curva vermelha: depois do teste de estabilidade. (c) Curvas de polarização para a ORR, obtidas a 400, 900, 1600 e 2500 rpm. (d) Curvas de Koutechy-Levich para a ORR. Eletrólito: H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ saturado com O₂. Velocidade de varredura: 5 mV s⁻¹.

Fonte: Autoria própria.

4.3 Oxinitretos de tântalo (Ta-ON)

Primeiramente foram sintetizados óxido e nitreto de tântalo como forma de aprendizagem e início dos estudos relacionados aos materiais constituídos por oxinitretos de tântalo (TaO_xN_y). A Figura 26 mostra os difratogramas obtidos para

esses materiais. Ao utilizar a base de dados (MDI JADE 9) para a identificação dos picos, foi confirmada a obtenção de materiais puros, ou seja, materiais constituídos somente por óxido (δ Ta-O – fase identificada) (80) e nitreto (Ta_3N_5) (81) de tântalo.

Figura 26 – Difratogramas de Raios X obtidos para δ Ta-O (PDF# 00-019-1299) e Ta_3N_5 (PDF# 00-019-1291).

Fonte: PASQUALETI, A. M.; PADGETT, E.; KUO, D.-Y.; MULLER, D. A.; LIMA, F. H. B.; SUNTIVICH, J., 2017, p. F646. (82)

Um eletrocatalisador deve possuir muitas características para que seja viável a sua utilização, dentre elas estão estabilidade e condutividade. Estabilidade, para que seja possível sua contínua utilização sem grandes perdas de atividade e desempenho. Condutividade, para que se tenha a transferência de elétrons e consequentemente acesso às reações eletroquímicas que ocorrem durante o funcionamento do dispositivo. Diante disso, é de conhecimento que nitretos e carbonitretos de metais de transição não são estáveis, uma vez que óxidos são termodinamicamente estáveis sob atmosfera de oxigênio. Portanto, óxidos de metais de transição seriam melhores candidatos como eletrocatalisadores, se não fossem praticamente isolantes elétricos. O nível mais alto preenchido na banda de valência do óxido de tântalo está distante do nível de Fermi, portanto a ORR dificilmente ocorre neste material. Como forma de comprovar sua característica isolante, foram feitas medidas de ORR utilizando os materiais cujos difratogramas foram apresentados acima. A Figura 27 traz essas curvas juntamente com as curvas obtidas em carbono Vulcan e no disco de carbono vítreo, como forma de comparação. Como esperado, em todos os casos, são observadas baixas atividades e densidades de corrente. Vale ressaltar que o óxido e o nitreto de tântalo não apresentaram resultados relevantes frente ao carbono Vulcan, mesmo que para as medidas o mesmo tipo de carbono tenha sido misturado fisicamente com esses materiais. Sendo assim, devem ser realizadas certas

modificações na estrutura e/ou superfície do óxido de tântalo para que este, além de estável, seja condutor elétrico.

Figura 27 – Curvas de ORR obtidas pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos obtidos sob atmosfera de Ar. Eletrólito: H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} saturado com O_2 . Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} . Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm.

Fonte: Adaptação de PASQUALETI, A. M.; PADGETT, E.; KUO, D.-Y.; MULLER, D. A.; LIMA, F. H. B.; SUNTIVICH, J., 2017, p. F646. (82)

Ao oxidar ou introduzir nitrogênio no tântalo, este se torna carregado positivamente, pois o nitrogênio e/ou oxigênio inseridos, por serem mais eletronegativos, atraem os elétrons do tântalo e, portanto, a interação do oxigênio molecular com a superfície deste catalisador modificado se torna mais fraca. Assim, a introdução de N e/ou O poderia balancear a força de interação durante a ORR e, portanto, ser a chave para o controle da atividade para esse tipo de material. Entretanto, ainda não se tem uma metodologia bem estabelecida para a obtenção destes materiais, bem como o completo entendimento do por que estes apresentam certa atividade para a ORR. Desta maneira, neste trabalho a primeira tentativa de síntese de materiais do tipo TaO_xN_y foi realizada com base nos recentes estudos destes materiais como fotocatalisadores para a quebra da água e mais recentemente como eletrocatalisadores para a ORR (38). Estes estudos utilizaram Ta_2O_5 como precursor para nitretação, sob atmosfera de amônia em elevadas temperaturas. Ao

seguir exatamente os procedimentos experimentais descritos nestes estudos, diferentemente das referências seguidas, não foi possível obter TaO_xN_y , mas sim Ta_3N_5 (material apresentado nas Figuras 26 e 27). Diversas modificações experimentais, tais como temperatura, tempo e fluxo de amônia, foram realizadas, porém nenhuma delas foi satisfatória com relação à obtenção do material almejado. Nesse caso, novas metodologias foram testadas e a utilização de ureia como fonte de nitrogênio (59) se mostrou promissora, principalmente para a razão ureia/precursor metálico igual a 5. Como descrito no procedimento experimental, os materiais sintetizados foram nomeados como Ta-ON (3h) e Ta-ON (6h), sendo o tempo indicado entre parênteses a duração, em horas, do tratamento térmico a 800°C. A Figura 28 mostra os difratogramas obtidos para esses dois materiais. É observado que Ta-ON (3h) é composto por uma mistura entre Ta_3N_5 e a fase almejada TaON. Já Ta-ON (6h) é formado por uma mistura entre δ Ta-O e TaON. Além de evidenciar essas misturas de fases por XRD, também foi observada a mudança de coloração dos pós. Aquele tratado por 3h, apresentou uma coloração amarela esverdeada e o tratado por 6h, amarelo claro, cores essas que condizem com as misturas de fases obtidas. Embora essas misturas já tenham sido obtidas utilizando rotas de síntese similares (33,36,37,83), a utilização de CaCO_3 na síntese com ureia (84) mostrou ser a chave para a obtenção de uma única fase de oxinitreto e nitreto, além de controlar o tamanho e a morfologia dos produtos.

Figura 28 – Difratogramas de Raios X obtidos para Ta-ON (3h) e Ta-ON (6h) (δ Ta-O: PDF# 00-019-1299; Ta_3N_5 : PDF# 00-019-1291; TaON: PDF# 00-020-1235).

Fonte: PASQUALETI, A. M.; PADGETT, E.; KUO, D.-Y.; MULLER, D. A.; LIMA, F. H. B.; SUNTIVICH, J., 2017, p. F646. (82)

Visando determinar as porcentagens das fases presentes em Ta-ON (3h), bem como seus tamanhos de cristalitos, o difratograma acima apresentado foi refinado pelo

método de Rietveld (Figura 29) e os valores obtidos por meio desse refinamento são apresentados na Tabela 8.

Figura 29 – Refinamento de Rietveld do Ta-ON (3h). Difratograma experimental (vermelho), calculado (preto), diferença (experimental-calculado, cinza) e posições de Bragg das fases identificadas (azul).

Fonte: Autoria própria.

Tabela 8 – Composição (%) e tamanho dos cristaltos (nm) dos materiais estudados, obtidos por meio do método de Rietveld.

Ta-ON (3h)		
Fases	Porcentagem presente (%)	Tamanho dos cristaltos (nm)
TaON	64,8	26,77
Ta ₃ N ₅	35,2	19,88

Fonte: Autoria própria.

A Figura 30 (a) mostra as curvas de ORR obtidas para o carbono Vulcan e para Ta-ON (3h) e Ta-ON (6h) ($R = 5$ e misturado fisicamente com carbono). É observado que Ta-ON (3h) possui certa atividade para a redução de oxigênio uma vez que seu *onset* para a reação e sua densidade de corrente são superiores aos do carbono. Essa melhora na atividade pode ser relacionada a sua fase majoritária de TaON (64,8 % -

Tabela 8), uma vez que sua fase minoritária, composta por Ta_3N_5 , não apresenta atividade catalítica para a ORR (conforme evidenciado na Figura 27). Entretanto, quando Ta-ON foi testado sem a adição de carbono (Figura 30 (b)), apesar de sua atividade ser melhor que a do carbono vítreo, esta foi muito baixa e, portanto, embora tenha sido introduzido nitrogênio no óxido de tântalo, ainda há problemas relacionados à condutividade do material. Ao contrário do Ta-ON (3h), o Ta-ON (6h) não apresentou melhora catalítica para a ORR em relação ao carbono Vulcan. Como mostrado em seu difratograma, Figura 28, uma das fases presentes é o óxido de tântalo. Apesar de ser benéfica a presença desse óxido na superfície de alguns materiais de tântalo (85,86), aqui há suspeitas de que essa presença seja demasiadamente grande, impedindo, portanto, a sua ação favorável à ORR.

Figura 30 – Curvas de ORR obtidas pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos obtidos sob atmosfera de Ar (a) Carbono Vulcan, Ta-ON (3h) e Ta-ON (6h) misturados com carbono, (b) Carbono Vítreo e Ta-ON (3h) puro. Eletrólito: H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com O_2 . Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} . Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm.

Fonte: Adaptação de PASQUALETI, A. M.; PADGETT, E.; KUO, D.-Y.; MULLER, D. A.; LIMA, F. H. B.; SUNTIVICH, J., 2017, p. F647. (82)

Outra maneira encontrada para comprovar os problemas relacionados à condutividade, observados nas Figuras 30, foi utilizar Ta-ON (3h) como suporte para a platina. Neste caso foram ancoradas duas quantidades nominais de 20 e 50 wt% de platina. Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 31 (a) e (b) (61).

Figura 31 – (a) Voltametrias cíclicas e (b) ORR – 1600 rpm, obtidas para Pt/Ta-ON (3h) 20 e 50 wt% de platina e, Pt/Ta-ON (3h) 20 wt% + Vulcan. Eletrólito: H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} saturado com Ar ou O_2 . Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} .

Fonte: Adaptação de PASQUALETI, A. M.; PADGETT, E.; KUO, D.-Y.; MULLER, D. A.; LIMA, F. H. B.; SUNTIVICH, J., 2017, p. F647. (82)

Foi observado que Ta-ON (3h) com maior quantidade de platina pode ser ainda melhor que Pt/C, pelo fato de não estar suportado em carbono e, portanto, ser mais estável. Porém, ao testar o material com 20 wt% de Pt foi notada uma mudança no perfil da voltametria cíclica (Figura 31 (a)) e uma diminuição significativa da atividade da ORR (Figura 31 (b)). E ao misturar fisicamente carbono nesse material, houve uma melhora na atividade, comprovando, assim, problemas de condutividade do Ta-ON (3h). Assim como observado nos estudos com $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{Au}$ (18), neste caso também foi notada a necessidade das partículas de platina tocarem umas as outras para que de fato houvesse a transferência de elétrons, já que o suporte se mostrou pouco condutor.

Diante deste cenário, tendo em vista a necessidade de melhorar a condutividade do Ta-ON e conseqüentemente sua atividade, foram adicionados titânio ou nióbio durante a síntese do Ta-ON (3h). Sabendo-se que o maior estado de oxidação do titânio é +4 e do tântalo +5, sua presença no material poderia criar defeitos na estrutura e assim melhorar a condutividade global do eletrocatalisador. Não se pode deixar de mencionar também os efeitos associados com o tamanho dos átomos e o número de coordenação dos mesmos. O nióbio apresenta o mesmo estado de oxidação do que o tântalo, ou seja, + 5, sendo assim, esse elemento só foi introduzido no Ta-ON (3h) para comparação. Para isso, o mesmo procedimento experimental foi realizado, isto é, a proporção entre ureia e precursor metálico foi mantida igual a 5, e a razão atômica entre Ta:Ti ou Ta:Nb foi de 10:1. Seus difratogramas são apresentados na Figura 32. Nota-se que diferentemente do Ta-ON (3h) cuja a composição é uma mistura de TaON e Ta_3N_5 , ao adicionar titânio além de TaON e Ta_3N_5 , há também a presença de δ Ta-O. Não foi possível identificar a presença de picos relativos ao Ti, o que mostra que não há fases segregadas contendo este elemento. Este material é aqui nomeado como Ti-Ta-ON. A formação de óxido de tântalo não foi observada quando nióbio (Nb-Ta-ON) foi introduzido, porém ao adicionar carbono (Ta-CNO), houve a formação de óxido de tântalo, além de nitretos e carbonitretos de tântalo e outras fases difíceis de serem indexadas. Sendo assim, ao adicionar titânio ou carbono na síntese, parece haver a criação de sítios de nucleação para o óxido de tântalo, o que mostra a complexidade para a obtenção de materiais condutores e ativos para a ORR.

Figura 32 – Difratomogramas de Raios X obtidos para Ta-CNO, Ti-Ta-ON e Nb-Ta-ON (TaC_xN_y : PDF# 00-089-3691; Ta_xO_y : PDF# 00-019-1299 e 00-089-4772; Ta_xN_y : PDF# 00-019-1291, e 00-039-1485; TaON: PDF# 00-020-1235).

Fonte: PASQUALETI, A. M.; PADGETT, E.; KUO, D.-Y.; MULLER, D. A.; LIMA, F. H. B.; SUNTIVICH, J., 2017, p. F647. (82)

As Figuras 33 (a) e (b) trazem as curvas obtidas para Ta-CNO, Ti-Ta-ON e Nb-Ta-ON com e sem a adição física de carbono. É possível observar que Ti-Ta-ON apresenta maior atividade para a redução de oxigênio quando comparado ao Ta-ON, Nb-Ta-ON e Ta-CNO (cuja baixa atividade catalítica também já foi observada em outros estudos (37,45)), uma vez que Ti-Ta-ON apresentou maior densidade de corrente e melhor *onset* de reação. Porém, a adição de titânio ainda não foi suficiente para aumentar a condutividade deste oxinitreto porque quando testado sem a adição de carbono, sua densidade de corrente e *onset* de reação foram consideravelmente inferiores (Figura 33 (b)). Utilizando a técnica de PPMS (*Physical Properties Measurement System*) para a medida da condutividade elétrica deste material, não foi possível adquirir nenhum valor, o que também comprova a baixa condutividade ou caráter isolante do mesmo. Apesar disso, é possível que a atividade catalítica do Ti-Ta-ON observada para a ORR seja proveniente de defeitos presentes na superfície (se a ORR for mediada pelos defeitos superficiais presentes em materiais do tipo TaON) ou devido a modificações eletrônicas nos sítios ativos do oxinitreto de tântalo.

Figura 33 – Curvas de ORR obtidas pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos obtidos sob atmosfera de Ar (a) Nb-Ta-ON, Ta-CNO, Ta-ON (3h) e Ti-Ta-ON misturado com carbono, (b) Nb-Ta-ON, Ta-ON (3h) e Ti-Ta-ON puro. Eletrólito: H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} saturado com O_2 . Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} . Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm.

Fonte: PASQUALETI, A. M.; PADGETT, E.; KUO, D.-Y.; MULLER, D. A.; LIMA, F. H. B.; SUNTIVICH, J., 2017, p. F648. (82)

Para checar a reprodutibilidade dos resultados mostrados anteriormente, foram conduzidos no mínimo três experimentos para cada catalisador (misturado fisicamente com carbono Vulcan). Suas atividades em função da massa (i_m) são mostradas na Figura 34, bem como as barras de erros associadas aos erros experimentais.

Figura 34 – Atividade da ORR em função da massa de catalisador colocado no disco de carbono vítreo. As curvas utilizadas foram obtidas primeiramente pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos obtidos sob atmosfera de Ar e posteriormente, pela média entre a corrente catódica e anódica de cada voltamograma. Eletrólito: H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} saturado com O_2 . Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} . Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm. As barras de erros representam os desvios experimentais de pelo menos três experimentos realizados independentemente.

Fonte: PASQUALETI, A. M.; PADGETT, E.; KUO, D.-Y.; MULLER, D. A.; LIMA, F. H. B.; SUNTIVICH, J., 2017, p. F648. (82)

Pela análise das curvas da Figura 34, é possível concluir que a introdução de Ti contribuiu, de fato, para o aumento da atividade da ORR, tendo em vista que para o mesmo potencial, 0,3 V, por exemplo, seu valor de corrente ($0,7 \text{ A g}_{\text{cat}}^{-1}$) é maior do que para o material Ta-ON ($0,25 \text{ A g}_{\text{cat}}^{-1}$). Esse aumento de atividade não está relacionado com a área superficial dos dois catalisadores, porque os dois apresentam áreas muito semelhantes $33,6$ e $32,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para Ta-ON e Ti-Ta-ON, respectivamente, assim como mostrado na Tabela 9. As medidas das áreas superficiais destes materiais foram realizadas pela adsorção de N_2 e analisadas pelo Método Brunauer-Emmett-Teller (BET). Infelizmente, a maioria dos estudos de atividade de ORR em Ta-ON não traz detalhes experimentais suficientes para que seja possível uma comparação com os resultados aqui obtidos, porém foi possível estimar a atividade do $\text{TaO}_{0.92}\text{N}_{1.05}$ (38) em 0,3 V vs. RHE (testado sem a adição de carbono, sob atmosfera de O_2 , em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1}) como sendo de $0,029 \text{ A g}_{\text{cat}}^{-1}$. O resultado obtido a partir da curva de Ta-

ON mostrada na Figura 33 (b) foi de $0,11 \text{ A g}_{\text{cat}}^{-1}$ em $0,3 \text{ V}$. O que mostra que a atividade para a ORR foi superior em uma ordem de magnitude, quando comparada com a literatura, pela utilização de uma rota sintética que não utiliza amônia como fonte de nitrogênio (59). A atividade estimada para Ti-Ta-ON (Figura 33 (b)) em $0,3 \text{ V}$ foi de $0,12 \text{ A g}_{\text{cat}}^{-1}$, o que mostra de fato que há uma limitação para a ocorrência da ORR devido à baixa de condutividade elétrica deste eletrocatalisador.

Tabela 9 – Áreas superficiais, determinadas por BET, dos materiais formados por tântalo e titânio e do carbono Vulcan utilizado nos testes eletroquímicos.

Eletrocatalisadores	Área superficial ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
Ta-ON (3h)	33,6
Ti-Ta-ON	32,0
Carbono Vulcan	219,6

Fonte: Autoria própria.

Como forma de comparação, a Figura 35 traz as curvas relativas às atividades específicas ($\text{mA cm}_{\text{pó}}^{-2}$) do carbono e dos materiais cujas curvas foram mostradas na Figura 33 (b). Notavelmente, carbono não apresenta atividade catalítica para a ORR em meio ácido, portanto ao adicionar fisicamente carbono nos oxinitretos, a melhora em relação à atividade para a ORR vem exclusivamente destes materiais, logo o carbono atua somente como um transportador eletrônico. É ainda possível notar que mesmo sem a presença de carbono, Ti-Ta-ON é ainda melhor que somente Ta-ON. O que mais uma vez comprova que a introdução de titânio contribui para o aumento de atividade catalítica para a ORR.

Figura 35 – Atividade específica da ORR em Ta-ON (3h) e Ti-Ta-ON (utilizando as áreas superficiais presentes na Tabela 9). As curvas utilizadas foram obtidas primeiramente pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos obtidos sob atmosfera de Ar e posteriormente, pela média entre a corrente catódica e anódica de cada voltamograma. Eletrólito: H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com O_2 . Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} . Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm.

Fonte: Adaptação de PASQUALETI, A. M.; PADGETT, E.; KUO, D.-Y.; MULLER, D. A.; LIMA, F. H. B.; SUNTIVICH, J., 2017, p. F648. (82)

Ainda não se sabe exatamente quais são os sítios catalíticos, presentes nos oxinitretos de tântalo, responsáveis pela atividade da ORR, tampouco se tem uma metodologia sistemática para a síntese destes materiais. Mas se tem indícios de que a atividade catalítica de materiais do tipo Ta-ON não é afetada pela formação de óxido superficial que ocorre em altos potenciais, pois ao aumentar gradualmente o potencial aplicado no eletrodo para o estudo da ORR e monitorar a corrente em potenciais fixos, foi notado o aumento linear da corrente com o aumento do potencial, ou seja, a corrente observada no potencial $0,65 \text{ V vs. RHE}$ foi de 4 A cm^{-2} , quando o potencial aplicado no eletrodo foi de 1 V , e de 6 A cm^{-2} , quando o potencial aplicado foi de $1,5 \text{ V}$ (38). Sendo este efeito não observado para a platina, a qual tem sua atividade catalítica diminuída com a formação de óxido superficial.

Outra observação feita (42) foi que na superfície dos filmes de catalisadores deve haver defeitos para que sejam criados níveis doadores de elétrons próximos à

banda de condução, à qual está próxima ao nível de Fermi. Foi proposto que os elétrons nesses níveis provavelmente participem da ORR. Entretanto, mesmo com a introdução de N, os oxinitretos ainda apresentam um considerável *bandgap* (baixa condutividade), o que contribui para sua baixa atividade catalítica. Sendo assim, somente a introdução de N não é suficiente, é também preciso haver defeitos superficiais. Experimentos eletroquímicos foram combinados com as técnicas de caracterização TEM e difração de nêutrons com o intuito de identificar os sítios ativos para a ORR no Ta-CNO (45). Foi identificado que a atividade catalítica neste material tem relação com as vacâncias de oxigênio e, portanto, com a presença de defeitos e o grau de oxidação. De fato, a presença de defeitos parece ser a chave para tornar esse tipo de catalisador mais ativo e condutor. Entretanto, parece ser complicado otimizar a condutividade e os defeitos na superfície desses oxinitretos, já que a criação de defeitos pode modificar simultaneamente a condutividade, a microestrutura e a densidade de carga (42). Outros contratempos surgem devido a presença de óxido de tântalo nesses materiais. Mais especificamente, a dificuldade está em entender até que ponto a sua presença na superfície do oxinitreto é benéfica para a ocorrência da ORR. Na tentativa de entender o papel desse óxido em Ti-Ta-ON, foram feitas imagens de TEM e STEM nesse material, Figuras 36 (a), (b), (c), (d) e (e).

A Figura 36 (a) contém a imagem de BF-TEM (BF-TEM – *Bright-Field Transmission Electron Microscopy*) obtida em alta resolução. É mostrada uma grande partícula cristalina, cuja cristalinidade é comprovada pela presença de franjas de rede (planos de átomos com índice de Miller hkl) por toda a partícula. A cristalinidade deste material já havia sido confirmada por XRD na Figura 32. Foi observado por EDS (EDS – *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*), Figura 36 (c), que as regiões cristalinas são compostas por Ta, Ti, N e O, ou seja, todos os elementos, porém as regiões amorfas (canto esquerdo da Figura 36 (b)) apresentam maiores sinais para Ta e O – indicado pela seta vermelha na Figura 36 (c) – o que podem estar relacionados à presença de óxido de tântalo nessas regiões do material. Outra hipótese é que o óxido também pode estar presente na superfície das partículas cristalinas de Ti-Ta-ON. Assim como pode ser visto na imagem de ADF-STEM (ADF-STEM – *Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy*) mostrada na Figura 36 (d), onde há uma espécie de camada, de aproximadamente 0,7 nm de espessura, revestindo a partícula. Para confirmar essa hipótese, foi realizada uma varredura linear nessa partícula, assim como indicado na Figura 36 (d), e medidas de EELS (EELS – *Electron*

Energy Loss Spectroscopy) (87) foram conduzidas ao longo dessa varredura. Os resultados são mostrados na Figura 36 (e), onde logo no início da varredura há um aumento abrupto do sinal para oxigênio, ao contrário do observado para o nitrogênio, indicando, assim, a presença maciça de oxigênio na camada envoltória da partícula. O fato do óxido estar em torno de Ti-Ta-ON pode fazer com que diminua ainda mais o contato elétrico de partículas que por elas só já são pouco condutoras. Essa observação pode ser correlacionada com a presença de óxido de tântalo no material Ta-ON (6h). Neste caso, foi notada sua menor atividade catalítica para a ORR em comparação ao material que não possuía óxido de tântalo como fase, Ta-ON (3h).

Embora a literatura tenha mostrado que a presença de óxidos nos oxinitretos podem catalisar a ORR (45,84), este trabalho mostrou o contrário. Indicando, portanto, que somente a presença de defeitos e óxidos não é suficiente para catalisar a ORR, mas que há a necessidade desses defeitos e óxidos estarem estrategicamente posicionados e formados, para que de fato se possa ter um catalisador ativo para a ORR. Diante disso, ainda há uma considerável distância para a aplicação desses materiais em células a combustível. Entretanto, acredita-se que são necessários estudos mais fundamentais com monocristais e o desenvolvimento de métodos (88) para fabricação de filmes finos compostos por tântalo para o melhor entendimento da origem da atividade desses materiais para a ORR, com vista no progresso do desenvolvimento dos mesmos.

Figura 36 – (a) imagem de BF-TEM de Ti-Ta-ON; (b e d) imagens de ADF-STEM de Ti-Ta-ON; (c) resultados de EDS, provenientes da varredura linear mostrada na imagem (b); (e) resultados normalizados de EELS (87), provenientes da varredura linear mostrada na imagem (d).

Fonte: Adaptação de PASQUALETI, A. M.; PADGETT, E.; KUO, D.-Y.; MULLER, D. A.; LIMA, F. H. B.; SUNTIVICH, J., 2017, p. F649. (82)

PARTE III

Suportes alternativos ao carbono para a ORR em eletrólito ácido

4.4 Carbonitreto de tântalo e titânio (Ta-CN e Ti-CN)

No item anterior, 4.3, foi apresentado os resultados obtidos para a reação de redução de oxigênio (ORR) em materiais constituídos por oxinitretos de tântalo (Ta-ON). Apesar de serem evidenciadas suas baixas atividades catalíticas para a reação em estudo, os resultados foram motivadores no sentido de continuar a investigação desses materiais na tentativa de aumentar suas condutividades, para futuro uso como suportes e/ou catalisadores. Com base na experiência prévia com oxinitretos (subseção anterior, 4.3 (82)) e em trabalhos recentes (46,47,49,89,90,91,92), os quais mostraram ser promissor o uso de carbonitreto e nitreto de titânio como suportes e também como catalisadores, foram conduzidos sínteses e experimentos eletroquímicos para melhor entender esses materiais. Como ponto de partida, as primeiras sínteses de titânio, tântalo e tântalo+titânio foram feitas seguindo métodos descritos na literatura (46). A mistura de tântalo+titânio (na proporção molar de 10 Ta : 1 Ti) foi considerada devido aos resultados mostrados no item anterior (4.3). A Figura 37 mostra os difratogramas obtidos dos pós dos três materiais sintetizados. Para facilitar a compreensão, cada material é nomeado de acordo com o óxido precursor utilizado para a síntese a 1600°C. Foram, portanto, sintetizados TiO_2 , Ta_2O_5 e $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{TiO}_2$. Pela identificação das fases (EVA versão 4.2 (Bruker)) presentes em cada pó, foi observado que (a) TiO_2 : é constituído principalmente por nitreto e óxido de titânio (não sendo possível indexar a fase que contém pico de difração em aproximadamente 55°); (b) Ta_2O_5 : é composto por óxidos, carbeto e nitreto de titânio; (c) $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{TiO}_2$: contém óxidos e nitretos de tântalo e titânio. A indexação das fases foi dificultada devido a presença de muitos picos de difração, Figura 37 (b) e (c), porém, apesar disso, foi possível verificar que em nenhum dos casos houve a formação de carbonitreto.

Figura 37 – Difratomogramas de Raios X obtidos para (a) TiO_2 , (b) Ta_2O_5 e (c) $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2$.

Fonte: Autoria própria.

Embora não tenham sido formados os carbonitreto de Ta, Ti e Ta+Ti, experimentos eletroquímicos de redução de oxigênio foram conduzidos nesses três materiais e os resultados obtidos são mostrados na Figura 38. Para os testes eletroquímicos, foram feitas suspensões em água + álcool isopropílico de cada material com carbono Vulcan (na proporção em massa de 1:1), de forma que a legenda referente a cada curva da Figura 38 traz os mesmos nomes utilizados nas legendas da figura anterior (Figura 37) e adicionalmente, contém “+ Vulcan”, indicando a adição física de carbono aos materiais para as medidas eletroquímicas. Como esperado, todos os materiais apresentaram baixa atividade catalítica para a ORR, uma vez que baixas correntes faradaicas começam a ser observadas somente em baixos potenciais ($\approx 0,20$ V vs. RHE).

Figura 38 – Curvas de ORR obtidas pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos realizados em eletrólito saturado com Ar. Eletrólito: H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} saturado com O_2 . Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} . Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm.

Fonte: Autoria própria.

Assim como já mencionado, trabalhos mostram que a atividade catalítica para a ORR depende significativamente do grau de oxidação da superfície de oxinitretos e carbonitretos (36,37,45,83) sendo que maiores atividades foram observadas em materiais com maior grau de oxidação superficial. Diante disso, foram conduzidos tratamentos térmicos nos materiais compostos por tântalo e titânio na tentativa de aumentar suas atividades catalíticas para a ORR. Neste caso, $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2$ não foi escolhido para este tratamento na intenção de facilitar o entendimento dos resultados para materiais mais simples que essa mistura. Então, assim como descrito no procedimento experimental, tanto o Ta_2O_5 quanto o TiO_2 foram levados ao forno por 20 horas, a 800°C , sob fluxo constante de uma mistura gasosa de $\text{N}_2 + 4\% \text{H}_2 + 0,5\% \text{O}_2$. Os materiais, após esse tratamento, são aqui chamados de Ta_2O_5 oxidado e TiO_2 oxidado. A Figura 39 traz os resultados de ORR obtidos nesses materiais oxidados em comparação com o resultado do TiO_2 mostrado anteriormente. Aqui, mais uma vez, carbono Vulcan foi misturado com cada material para os experimentos eletroquímicos, explicando o porquê da presença de “+ Vulcan” na legenda da figura. Comparando as curvas, é observado que a oxidação da superfície dos materiais não foi suficiente para aumentar a atividade catalítica dos mesmos para a ORR. Ta_2O_5 oxidado teve atividade igual à do TiO_2 , que por sua vez teve a atividade levemente

aumentada quando sua superfície foi oxidada (TiO_2 oxidado mostrou uma corrente faradaica modestamente maior). Esses resultados já eram esperados, visto que os precursores de partida não eram compostos por carbonitreto, mas sim por misturas de nitretos, óxidos e carbeto de Ta e Ti. Nesse caso, novas sínteses foram necessárias.

Figura 39 – Curvas de ORR obtidas pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos realizados em eletrólito saturado com Ar. Eletrólito: H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} saturado com O_2 . Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} . Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm.

Fonte: Autoria própria.

A fim de sintetizar carbonitreto de tântalo e carbonitreto de titânio, foi dobrada a razão molar de carbono, 1 Ta_2O_5 comercial : 5 Carbono Vulcan, a ser misturada com seus respectivos óxidos comerciais antes do tratamento térmico a 1600°C , sob fluxo de N_2 . Esse aumento na quantidade de carbono foi conduzido porque nas sínteses anteriores foi notada uma diminuição visível na massa de pó presente na navícula ao final de cada síntese, o que possivelmente indicava que carbono estava sendo consumido durante o tratamento (isso explica a ausência de carbeto de titânio notada na Figura 37 (a)). Além de dobrar a quantidade de carbono, foi colocada no forno uma navícula extra contendo somente carbono junto à outra navícula com o material em questão, com o intuito de evitar o consumo de seu carbono e, portanto, permitir a formação de carbonitreto de Ta e Ti.

A Figura 40 mostra o difratograma do tântalo (Ta-CN) após essa nova síntese, juntamente com os difratogramas indexados, utilizando o programa EVA versão 4.2 (Bruker). Apesar de não ser possível indexar todos os picos, justamente devido à grande quantidade deles, é observado que esse material é composto, principalmente, por uma mistura de óxido, carbeto, nitreto e, dessa vez, por carbonitreto de tântalo. Isso indica que a presença de mais carbono foi fundamental para a formação da fase de carbonitreto, mas talvez só essa mudança na síntese não tenha sido suficiente para evitar a formação de outras fases de tântalo, além da desejada (carbonitreto).

Figura 40 – Difratograma de Raios X obtidos para Ta-CN.

Fonte: Autoria própria.

Diferentemente do grande número de fases presentes no tântalo, difratograma acima, o titânio (Ti-CN) teve somente duas outras fases além do carbonitreto, o que instigou a determinação da porcentagem de cada uma delas. Para isso, foi feito o refinamento do difratograma pelo método de Rietveld, utilizando o programa TOPAS 5 (Bruker). A Figura 41 mostra a curva experimental (vermelho), a calculada (preto) e a diferença entre elas (cinza). As posições de Bragg relativas a cada fase presente no material são indicadas em azul. Nesse refinamento foi constatado que o material aqui chamado de Ti-CN é constituído por 65,34 % de $\text{TiC}_{0,3}\text{N}_{0,7}$, 28,09 % de TiN e 6,57 %

de carbono, indicando, portanto, que a fase majoritária do Ti-CN é o almejado carbonitreto. Essas porcentagens são indicadas no *inset* da Figura 41.

Figura 41 – Refinamento de Rietveld do Ti-CN. Difratograma experimental (vermelho), calculado (preto), diferença (experimental-calculado, cinza) e posições de Bragg das fases identificadas (azul). Inset: gráfico circular contendo a porcentagem de cada fase presente no Ti-CN.

Fonte: Autoria própria.

Após a síntese e identificação de fases, Ta-CN e Ti-CN foram fisicamente misturados com carbono (+ Vulcan) na mesma proporção descrita na parte experimental e, suas atividades catalíticas para a ORR foram testadas, assim como apresentado na Figura 42. Mais uma vez, apesar da presença de carbonitreto como uma das fases dos materiais de Ta e Ti, não foi notada nenhuma melhora significativa com relação à corrente faradaica e também ao início da ORR, quando comparadas as curvas de Ta-CN e Ti-CN com TiO_2 .

Figura 42 – Curvas de ORR obtidas pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos realizados em eletrólito saturado com Ar. Eletrólito: H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} saturado com O_2 . Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} . Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm.

Fonte: Autoria própria.

Diante dos resultados mostrados acima e sabendo que é necessário oxidar a superfície de carbonitreto para a obtenção de eletrocatalisadores mais ativos para a ORR, assim como mencionado anteriormente, o material de titânio (Ti-CN), cuja fase majoritária é o carbonitreto de titânio (refinamento de Rietveld), foi o escolhido para o tratamento térmico de 20 horas, sob fluxo constante de $\text{N}_2 + 4\% \text{H}_2 + 0,5\% \text{O}_2$. Após esse tratamento, o material, aqui chamado de Ti-CN oxidado, foi testado eletroquimicamente e sua curva para a ORR é mostrada na Figura 43, em comparação à curva de TiO_2 oxidado já mostrada na Figura 39. Ao contrário do que traz a literatura (46), a oxidação do material em estudo não melhorou efetivamente sua atividade catalítica para a ORR, visto que a curva obtida foi deslocada para a direita por somente ≈ 25 mV em comparação à outra curva obtida para TiO_2 oxidado (que já não havia apresentado boa atividade para a ORR).

Figura 43 – Curvas de ORR obtidas pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos realizados em eletrólito saturado com Ar. Eletrólito: H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} saturado com O_2 . Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} . Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm.

Fonte: Autoria própria.

Apesar de todas as tentativas feitas com o propósito de i) sintetizar carbonitreto e ii) torná-los bons eletrocatalisadores para a ORR, foi complicada a obtenção de carbonitreto puros, bem como a obtenção de materiais ativos para a ORR. Indicando a não trivialidade dessas sínteses (apesar de parecerem facilmente executáveis na literatura) e que, portanto, maiores controles sejam eles de temperatura e/ou tempo de tratamento térmico necessitam ser otimizados para conseguir sintetizar o carbonitreto. Porém, na intenção de ainda estudar os materiais sintetizados, Ta-CN e Ti-CN que foram anteriormente testados como eletrocatalisadores, são agora os escolhidos como suportes para a platina. A quantidade em massa de platina definida para ser ancorada nesses suportes foi de 20 %. Essa escolha foi baseada nos resultados de Pt/Ta-ON apresentados na subseção 4.3. Resumidamente na subseção em questão, foram ancoradas duas quantidades nominais de 20 e 50 wt% de platina em Ta-ON. O material com menor quantidade de platina não apresentou o perfil esperado de voltametria cíclica, tampouco de atividade para a ORR e, ao adicionar fisicamente carbono nesse material, houve uma melhora na atividade, o que comprovou problemas na condutividade elétrica do suporte (Ta-ON) em estudo. Já 50 wt% Pt/Ta-ON apresentou

o perfil de voltametria e a atividade esperada para a platina. Essa observação foi atribuída à necessidade das partículas de platina tocarem umas as outras para que de fato houvesse a transferência de elétrons, já que o suporte se mostrou pouco condutor.

Com base nessa experiência prévia, o primeiro material a ser utilizado como suporte de 20 wt% de platina foi Ta-CN. Experimentos eletroquímicos foram conduzidos e os resultados são mostrados na Figura 44 em comparação aos resultados da Pt/C (onde a platina foi suportada no carbono pelo mesmo método utilizado para ancoragem de platina em Ta-CN).

Figura 44 – (a) Comparação entre os voltamogramas cíclicos obtidos para Ta-CN, 20 wt% Pt/Ta-CN e 20 wt% Pt/C. Eletrólito: H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} saturado com Ar; (b) Curvas de ORR (1600 rpm) obtidas pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos realizados em eletrólito saturado com O_2 . Eletrólito: H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} saturado com O_2 . Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} .

Fonte: Autoria própria.

A Figura 44 (a) contém as voltametrias cíclicas obtidas em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , na velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . Apesar da voltametria de Pt/Ta-CN ser ligeiramente diferente da voltametria de seu suporte (Ta-CN), é notável as discrepâncias existentes de perfil e de corrente entre a platina ancorada no tântalo e a ancorada no carbono. Embora as voltametrias já tivessem mostrado a falta de condutividade do suporte Ta-CN, curvas de ORR foram feitas para comprovar essa observação. Na Figura 44 (b) é notado a grande melhora de atividade para a ORR de Pt/Ta-CN em relação ao suporte puro (Ta-CN), porém fica evidente sua baixa atividade em relação à Pt/C, o que de fato mostrou que esse suporte não possui condutividade elétrica suficiente para substituir o carbono. Essa falta de condutividade pode ser atribuída à presença de várias fases de tântalo (pouco condutoras) diferentes do carbonitreto, assim como mostrado na Figura 40.

Posteriormente, 20 wt% de platina foi suportada em Ti-CN e as Figuras 45 (a) e (b) mostram os resultados eletroquímicos. Diferentemente do resultado anterior, ao ancorar platina no suporte de titânio e conduzir voltametrias cíclicas, foi observado um perfil de voltametria semelhante ao perfil obtido para Pt/C (Figura 45 (a)), com áreas de dessorção de hidrogênio próximas (1,83 cm^2 para Pt/C vs. 1,42 cm^2 para Pt/Ti-CN). E ao comparar as curvas de redução de oxigênio em Pt/C com Pt/Ti-CN, Figura 45 (b), foi possível confirmar a semelhança entre as curvas (início de reação e corrente limite), indicando, portanto, que carbonitreto de titânio é um substituto promissor do carbono como suporte para a platina, embora estudos (51) mostraram haver corrosão deste material. Como constatado pelo refinamento de Rietveld (Figura 41), o material Ti-CN tem 65,34 % de carbonitreto de titânio ($\text{TiC}_{0,3}\text{N}_{0,7}$) em sua composição e à presença dessa fase majoritária que foi atribuído o êxito desse material como suporte para a platina. Uma vez que é de conhecimento que nitreto de titânio (28,09 % presente no Ti-CN) não possui alta condutividade elétrica, assim como o nitreto de tântalo (apresentado na subseção 4.3).

Figura 45 – (a) Comparação entre os voltamogramas cíclicos obtidos para Ti-CN, 20 wt% Pt/Ti-CN e 20 wt% Pt/C. Eletrólito: H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} saturado com Ar; (b) Curvas de ORR (1600 rpm) obtidas pela subtração de seus correspondentes voltamogramas cíclicos realizados em eletrólito saturado com O_2 . Eletrólito: H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} saturado com O_2 . Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} .

Fonte: Autoria própria.

Perante os promissores resultados eletroquímicos obtidos para a platina suportada no carbonitreto de titânio, foi preciso averiguar o quão melhor é esse suporte em comparação ao carbono (suporte frequentemente utilizado). Para isso, foram conduzidos testes de estabilidade seguindo, com poucas modificações, o protocolo estabelecido em 2011 na conferência no Japão (62). Visando avaliar a corrosão dos suportes em estudo neste trabalho, dentre os testes propostos nessa conferência, foi escolhido o teste de simulação de liga/desliga da célula. O protocolo

detalhado está descrito na seção de procedimento experimental. Resumidamente, N_2 foi empregado durante todo o procedimento. Dentre os três principais motivos, elencados nessa conferência (62), pelos quais N_2 foi utilizado para o teste de estabilidade, um afirma que a formação de óxido na platina em nitrogênio é similar à formação de óxido em um dispositivo real. Quanto ao protocolo utilizado, após cada 1000 ciclos de 1,0 – 1,5 V vs. RHE a 500 $mV s^{-1}$, foram coletadas 3 voltametrias cíclicas de 0,05 – 1,2 V a 20 $mV s^{-1}$, das quais sempre a terceira foi escolhida para integrar a área referente à dessorção de hidrogênio na superfície da platina. Esse procedimento terminou quando a área calculada da voltametria foi aproximadamente 50 % menor do que a área calculada para a voltametria do início do teste, ou seja, no caso de Pt/Ti-CN o fim do experimento se deu após a realização de 45000 ciclos. Para facilitar o entendimento da região integrada de cada voltametria, a Figura 46 destaca essas regiões na 1ª e na 45000ª voltametria obtida em Pt/Ti-CN.

Figura 46 – Ilustração das regiões de dessorção de hidrogênio na superfície da platina integradas para cálculo de área superficial.

Fonte: Autoria própria.

Nas Figuras 47 (a) e (b) estão as voltametrias cíclicas, obtidas a 20 $mV s^{-1}$, coletadas a cada 5000 ciclos (1,0 – 1,5 V vs. RHE, a 500 $mV s^{-1}$) para Pt/C e Pt/Ti-CN respectivamente.

Figura 47 – Comparação entre os voltamogramas cíclicos obtidos ao longo do teste de estabilidade em (a) 20 wt% Pt/C e (b) 20 wt% Pt/Ti-CN. Eletrólito: H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} saturado com N_2 . Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} . Sem rotação do eletrodo.

Fonte: Autoria própria.

As voltametrias acima apresentam regiões bem definidas de adsorção/dessorção de hidrogênio (0,05 – 0,4 V vs. RHE) e, oxidação/redução de óxidos (> 0,75 V vs. RHE). É observado que essas regiões, tanto na Figura 47 (a) quanto na (b), tiveram uma diminuição no valor da corrente proporcional ao número de ciclos entre 1,0 – 1,5 V, de modo que o primeiro ciclo representado pela curva preta teve mais corrente nas regiões mencionadas do que o ciclo representado pela curva violeta, a qual foi coletada após 45000 ciclagens em altos potenciais. A diminuição dessas regiões pode estar relacionada com a diminuição da área superficial

eletroquimicamente ativa (ECSA) das nanopartículas de platina em estudo. Além disso, comparando as regiões da dupla camada elétrica dos dois materiais, é observado para Pt/C (Figura 47 (a)) que sua dupla camada ficou visualmente mais ampla com o aumento no número de ciclagens em altos potenciais, além de aparecer em aproximadamente 0,6 V picos relacionados as transferências eletrônicas entre os grupos quinona e hidroquinona (93), picos estes também vistos, embora em menor intensidade, nos voltamogramas obtidos em Pt/Ti-CN. Como descrito na literatura (43), essas observações indicam a corrosão do carbono e/ou suporte e, estão de acordo com os resultados aqui obtidos para Pt/C e para Pt/Ti-CN, sendo este suporte passível de sofrer corrosão (51).

Diante dos resultados observados nas Figuras 47 (a) e (b) e sabendo que ambos os suportes (carbono e carbonitreto de titânio) podem sofrer corrosão em altos potenciais, foi feito o estudo da estabilidade de Pt/C e Pt/Ti-CN. Para isso, foi realizado o cálculo da perda da área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA) desses materiais. Para esse cálculo, foi levado em consideração as áreas integradas na região de dessorção de hidrogênio, descritas na Figura 46, considerando uma densidade de carga de $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ para uma monocamada de H adsorvido. Os valores obtidos desse cálculo são apresentados na Figura 48. A perda de ECSA para Pt/C começa a ser maior do que a perda para Pt/Ti-CN após 10000 ciclagens em altos potenciais, provavelmente devido à intensa corrosão do carbono, assim como observado na Figura 47 (a). Após 45000 ciclos a perda de área ativa para a platina suportada no carbonitreto de titânio foi de 50 % em comparação à aproximadamente 65 % para Pt/C, indicando a maior robustez do carbonitreto de titânio como suporte, embora este também sofra corrosão.

Figura 48 – Perda de ECSA para 20 wt% Pt/Ti-CN vs. 20 wt% Pt/C durante a simulação de liga/desliga, seguindo o protocolo estabelecido na FCCJ (62). Eletrólito: H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com N_2 . Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} . Sem rotação do eletrodo.

Fonte: Autoria própria.

De modo a verificar se a corrosão dos suportes teve contribuição na perda de ECSA observada tanto para Pt/C quanto para Pt/Ti-CN, na Figura 48, foi utilizada a técnica de DEMS *on-line* para a detecção da razão massa/carga (m/z) = 44, referente a formação de CO_2 (espécie gerada devido à oxidação do suporte, que nesse caso pode ser catalisada pela presença da platina). Além da m/z = 44, foram também monitoradas outras espécies com m/z = 2, 22, 29 e 32, referentes aos fragmentos de H_2 , de CO_2 duplamente ionizado, de massa não existente na reação em estudo e O_2 , respectivamente. O motivo pelo qual essas outras espécies foram monitoradas está na verificação dos sinais detectados. Por exemplo, se há detecção de massa referente a formação de CO_2 , num determinado intervalo de potencial, é esperado que o sinal visto para a m/z = 29 não se altere, uma vez que essa razão massa/carga não é referente a fragmentos de espécies esperadas nesse estudo, sendo, portanto, um valor aleatório que serve como o branco dos sinais.

Como descrito no procedimento experimental, a formação de CO_2 foi monitorada em três eletrodos de trabalho: 20 wt% Pt/C, 20 wt% Pt/Ti-CN e platina *black* comercial (como forma de comparação). Discos de titânio foram utilizados como suportes dos eletrocatalisadores, sendo no centro de cada disco depositados $180 \mu\text{L}$

da suspensão ($1,99 \text{ mg mL}^{-1}$) dos materiais sintetizados neste trabalho. Considerando que a quantidade nominal de platina em cada um foi de 20 wt%, dos $180 \text{ }\mu\text{L}$ depositados, $36 \text{ }\mu\text{L}$ eram referentes à platina. Portanto, de maneira a comparar os materiais de forma equivalente, foram depositados $36 \text{ }\mu\text{L}$ de uma suspensão $1,99 \text{ mg mL}^{-1}$ de platina *black*. O experimento com cada eletrodo de trabalho foi baseado na literatura (43) e consistiu em (1) sem detecção de massas, registrar voltametrias cíclicas (CV, $0,05 - 1,2 \text{ V}$ vs. RHE, a 100 mV s^{-1}) até a obtenção de um perfil estável; (2) com detecção de massas, (a) registrar 3 CVs, $0,05 - 1,2 \text{ V}$, a 20 mV s^{-1} e (b) realizar cronoamperometria de $0,5 - 1,5 \text{ V}$, com passos de $0,1 \text{ V}$ e permanência em cada um por 60 segundos; (3) simular o teste de estabilidade, fazendo 1800 CVs, $1,0 - 1,5 \text{ V}$, a 500 mV s^{-1} ; (4) realizar novamente cronoamperometria e (5) 3 CVs, nas mesmas condições descritas acima.

A Figura 49 (a) apresenta os resultados de cronoamperometria ($0,5 - 1,5 \text{ V}$, curva cinza) obtidos após 1800 ciclagens, $1,0 - 1,5 \text{ V}$, a 500 mV s^{-1} . Uma vez que Pt *black* é constituída somente por partículas de platina, como esperado, não houve a detecção de CO_2 , como pode ser observado no sinal de massa, representado pela linha preta. Já para Pt/C (curva verde) e Pt/Ti-CN (curva azul), foram detectados picos relacionados à CO_2 . Ao finalizar os 1800 ciclos em altos potenciais (formação de óxidos superficiais) e impor ao eletrodo um baixo valor de potencial para início da cronoamperometria, foi observado picos com baixos valores de corrente iônica que começaram a aumentar gradativamente, atingindo valores máximos em $1,5 \text{ V}$. Esse comportamento de aumento gradual da corrente iônica com a diminuição do potencial aplicado já foi observado para Pt suportada em outros tipos de carbono, TiN e TiCN (44,51). Neste caso, o baixo potencial aplicado levou à redução das espécies passivadoras na superfície do material, formadas em altos potenciais, permitindo o aumento da formação de CO_2 . Os resultados aqui obtidos estão de acordo com a literatura (51), onde mostraram haver a oxidação de TiCN, em altos potenciais, gerando dióxido de carbono, monitorado por infravermelho *in situ* (FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) e, óxido de titânio. A Figura 49 (b) mostra as 3 voltametrias cíclicas registradas após a cronoamperometria e, novamente CO_2 foi somente detectado para Pt/C (curva verde) e Pt/Ti-CN (curva azul). O primeiro sinal de CO_2 , referente ao primeiro voltamograma cíclico de Pt/C, teve um valor maior de corrente e os sinais subsequentes tiveram valores menores. De acordo com a literatura (44), essa diminuição no sinal de CO_2 pode estar relacionada a formação de

CO superficial, o qual passiva a formação de CO_2 . Vale ressaltar que tanto para a platina suportada em carbono quanto para a platina suportada no carbonitreto de titânio (Figuras 49 (a) e (b)), as magnitudes de corrente iônica são semelhantes. A explicação para essa observação pode ser relacionada aos resultados do teste de estabilidade, mostrados na Figura 48. Neste caso, as perdas da área eletroquimicamente ativa (ECSA) dos dois materiais são muito próximas até a realização de 5000 ciclos em altos potenciais. Portanto, a obtenção de correntes de CO_2 semelhantes é justificável, uma vez que ambos materiais têm uma taxa de degradação parecida em um determinado número de ciclagens.

Observando os voltamogramas obtidos para os três materiais em estudo (Figura 49 (c)), são notadas maiores correntes e regiões mais definidas de hidrogênio e de formação de óxidos para Pt *black* em comparação a Pt/C e Pt/Ti-CN, indicando sua maior área de platina. E, apesar disso, não houve a detecção de CO_2 nesse material, indicando, portanto, que os sinais detectados para Pt/C e Pt/Ti-CN estão relacionados à corrosão do suporte.

Figura 49 – Detecção de massa ($m/z = 44$) por DEMS *on-line* em célula de eletrólito em fluxo (H_2SO_4 2 mol L^{-1} , 0,5 mL min^{-1}). (a) Cronoamperometria: 0,5 – 1,5 V vs. RHE, passos de 0,1 V e permanência de 60 s em cada; (b) e (c) Voltametrias cíclica: 0,05 – 1,2 V, a 20 mV s^{-1} .

Fonte: Autoria própria.

Há tempos se vem discutindo sobre os prováveis mecanismos para a perda da área ativa do cátodo de células a combustível operadas em baixas temperaturas e, até agora eles são pouco compreendidos. Então, simplificadaamente, aqui são descritos dois possíveis processos que explicam essa perda, de acordo com a literatura (94). (1) Processo de envelhecimento de Ostwald (*Ostwald ripening*): há a

dissolução de pequenas partículas de Pt e difusão das mesmas no ionômero, seguida pela redeposição/redução dessas espécies em partículas maiores. (2) Saída das partículas de Pt do suporte: ocorrendo a corrosão do suporte (carbono, por exemplo), há o enfraquecimento no contato entre a Pt e o carbono, fazendo com que as partículas de platina se desgrudem do carbono e se aglomerem. A ocorrência desses processos depende da voltagem da célula, da natureza das interações entre a platina e o carbono, bem como o nível de organização estrutural do carbono utilizado como suporte. Sendo assim, suportes de carbono grafitizados são mais robustos do que suportes de carbono não organizado estruturalmente (90). Vale ressaltar aqui, que materiais com mais regiões aglomeradas de platina tendem a perder menos sua ECSA justamente por já estarem em uma forma termodinamicamente mais estável.

As Figuras 50 (a, b, c, d, e, f) trazem as imagens de TEM obtidas de 20 wt% Pt/C antes e depois do teste de estabilidade, cujos resultados foram mostrados na Figura 48. As imagens de Pt/C antes do teste (Figuras 50 (a, c, e)) mostram áreas com pequenas aglomerações de platina (regiões mais escuras das imagens) perto das junções entre as partículas de carbono e algumas partículas isoladas de Pt dispersas heterogeneamente sobre o carbono Vulcan. Apesar da área do carbono Vulcan ser relativamente alta, são comuns as observações feitas (94), principalmente quando esse carbono é comparado com carbonos de maior área superficial. Após a realização de 45000 ciclos, o material do eletrodo de trabalho foi recolhido e depositado numa grade de transmissão e as imagens obtidas são apresentadas nas Figuras 50 (b, d, f). Comparando essas imagens com as obtidas anteriormente ao teste, fica evidente a maior aglomeração de platina sobre o suporte de carbono remanescente, havendo ainda poucas pequenas partículas de platina. As regiões sem nenhuma partícula de platina que antes já eram observadas, agora se fazem muito mais presentes. Embora seja difícil afirmar uma única causa para a ocorrência dessa aglomeração de Pt, acredita-se (43,94) que isso seja principalmente proveniente da corrosão do carbono, como explicado no parágrafo anterior. Sendo assim, esses resultados confirmam os sinais de CO₂ detectados para Pt/C por DEMS *on-line* e estão de acordo com a diminuição da ECSA desse material, devido ao aumento da aglomeração de platina.

Figura 50 – Imagens de TEM para 20 wt% Pt/C (a, c, e) antes e (b, d, f) depois do teste de estabilidade apresentado na Figura 48.

Fonte: Autoria própria.

Já as Figuras 51 (a, c, e) e (b, d, f) são as imagens de TEM para 20 wt% Pt/Ti-CN antes e depois do teste de estabilidade, respectivamente. A área superficial de Ti-CN determinada por BET foi de $40,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, portanto era esperada uma baixa dispersão de platina sobre esse suporte e as imagens (a, c, e) confirmam essa previsão. No geral, são observadas algumas regiões com poucas partículas pequenas de platina, algumas regiões do suporte completamente livres e poucas regiões com grandes aglomerações de Pt. Ao realizar o teste de estabilidade, as regiões de aglomeração de platina se fizeram um pouco mais numerosas (Figuras 51 (b, d, f)) e aparentemente menos regiões livres de platina se fizeram presente. Essas observações podem explicar a melhor estabilidade de Pt/Ti-CN em comparação a Pt/C (Figura 48). Porém, é preciso levar em consideração que a estabilidade de um material que contém partículas grandes de platina tende a ser maior do que a estabilidade de um material com pequenas partículas de platina, pois estas últimas tenderão a ficar maiores durante a ciclagem, em busca da estabilidade termodinâmica. Com o aumento no tamanho das partículas e consequente diminuição de área ativa, mais pronunciada a perda de ECSA, o que também pode explicar a melhor estabilidade Pt/Ti-CN em comparação a Pt/C.

Figura 51 – Imagens de TEM para 20 wt% Pt/Ti-CN (a, c, e) antes e (b, d, f) depois do teste de estabilidade apresentado na Figura 48.

Fonte: Autoria própria.

Além das observações feitas anteriormente a partir das imagens de TEM para Pt/Ti-CN, a Figura 52 mostra outra imagem deste material após o teste de estabilidade. Neste caso, é possível notar a presença de uma camada recobrindo as partículas de platina. As regiões nas quais essa camada é observada são destacadas em amarelo para uma melhor visualização. Em nenhuma imagem de TEM antes do teste de estabilidade foi observado esse tipo de recobrimento, indicando, portanto, que ele surgiu das ciclagens feitas durante o teste. Essa observação já foi feita anteriormente (50) para Pt₃Ru/TiCN, onde atribuíram esse recobrimento à dissolução parcial do suporte e posterior deposição ou formação de óxido de titânio (TiO_x) sobre as partículas do catalisador. Essa camada de TiO_x, além de estabilizar as fases ativas, também pôde proteger o rutênio, retardando a sua dissolução. No caso de Pt/Ti-CN, a presença dessa camada protetora em algumas regiões das partículas que impedem aglomerações de platina e, portanto, a perda de área ativa, pode ser outra justificativa da maior estabilidade deste material em comparação a Pt/C.

Figura 52 – Imagem de TEM para 20 wt% Pt/Ti-CN depois do teste de estabilidade apresentado na Figura 48.

Fonte: Autoria própria.

5 CONCLUSÕES

As reações de redução e de desprendimento de oxigênio foram estudadas em MnCo_2O_4 modificados com nanopartículas de ouro em eletrólito alcalino. Os resultados de XANES *in situ* mostraram que pares redox Co(II)/Co(III) e Mn(III)/Mn(IV) estão envolvidos durante a ORR. O aumento da atividade eletrocatalítica para ambas as reações foram explicados com base no aumento global de condutividade do eletrodo devido à introdução de ouro, na atividade inerente de ouro para a ORR e, no efeito sinérgico entre as nanopartículas de ouro e do espinélio, o qual pode ter mudado o caminho reacional da OER e/ou aumentado a quantidade de Co(IV) , que é a espécie ativa para a OER. $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{Au}$ mostrou ser um eletrocatalisador bifuncional promissor para uso como eletrodos de oxigênio em células regenerativas e baterias metal/ar. Entretanto, ainda são necessárias melhorias com relação à diminuição da quantidade de ouro utilizada, sem afetar a condutividade, bem como o desenvolvimento de uma síntese que permita a distribuição homogênea de ouro no espinélio.

A atividade catalítica para a ORR em $\text{MoN} + \text{Mo}_2\text{C}$ (molibdato) foi superior as atividades em MoO_3 , MoN e $\text{MoN} + \text{Mo}_2\text{C}$ (MoO_3). Essa melhora foi atribuída ao menor tamanho de cristalito (15,07 nm) e maior quantidade da fase MoN (41,95 %) presente nesse material, cujos valores foram obtidos por meio do refinamento de Rietveld. Apesar do material MoN possuir maior quantidade da fase MoN (62,08 % e 26,71 nm) a sua atividade catalítica foi inferior a atividade em $\text{MoN} + \text{Mo}_2\text{C}$ (molibdato), o que foi atribuído novamente as diferenças entre o tamanho de seus cristalitos. Além disso, acredita-se que exista um efeito sinérgico entre MoN e Mo_2C , facilitando a ORR em comparação ao nitreto e carbeto de molibdênio puros. Ainda não se pode descartar a influência de possíveis mudanças na morfologia dos materiais e na estrutura eletrônica dos mesmos. Entretanto, fica evidente que mais investigações necessitam ser realizadas para o entendimento de quais são os sítios catalíticos ativos para a reação de redução de oxigênio e o porquê eles facilitam essa reação, de maneira a orientar a síntese de forma mais controlada e, portanto, a obter catalisadores que sejam mais ativos para essa reação.

Para os oxinitretos de tântalo, foi notado que a introdução de nitrogênio no óxido de tântalo aumentou consideravelmente a atividade para a ORR. O aumento da atividade foi relacionado à presença de Ta-ON no material sintetizado. Com a introdução de titânio no Ta-ON, foi evidente a melhora de atividade catalítica.

Analisando os resultados de EELS, foi notado, logo no início da varredura, um aumento abrupto do sinal para oxigênio, ao contrário do observado para o nitrogênio, indicando, assim, a presença maciça de oxigênio na camada envoltória da partícula. Neste momento há a suposição de que a presença de óxido de tântalo no Ti-Ta-ON é o responsável pela baixa condutividade do material e, ainda não foi possível esclarecer o motivo pelo qual houve uma melhora na atividade com a introdução de titânio. Diante disso, fica claro que somente a presença de defeitos e óxidos não é suficiente para catalisar a ORR, mas que há a necessidade desses defeitos e óxidos estarem estrategicamente posicionados e formados, para que de fato se possa ter um catalisador ativo para a ORR.

A reação de redução de oxigênio em eletrólito ácido também foi investigada em eletrocatalisadores formados por carbonitreto de tântalo e de titânio, além de platina suportada em carbonitreto de titânio. Os resultados eletroquímicos dos carbonitretos como eletrocatalisadores indicaram baixa atividade eletrocatalítica para a ORR, indicando a não trivialidade de obtenção desses materiais com sítios catalíticos ativos para essa reação. Já a utilização do carbonitreto de titânio como suporte para a platina além de gerar resultados para a ORR semelhantes à platina suportada em carbono (Pt/C), também se mostrou aproximadamente 15 % mais estável que Pt/C após a realização de 45000 ciclos, 1,0 – 1,5 V vs. RHE. Comparando os resultados de DEMS *on-line*, foram observados sinais iônicos, referentes a $m/z = 44$ (CO_2), de magnitudes semelhantes para os dois materiais, o que foi relacionado aos resultados do teste de estabilidade, onde ambos materiais tiveram taxas de degradação próximas até a realização de 5000 ciclos em altos potenciais. As imagens de TEM após o teste de estabilidade revelaram, em algumas regiões, a existência de uma camada protetora, provavelmente composta por TiO_x , sobre as partículas de platina suportadas no carbonitreto de titânio. Essa camada pôde ser associada ao impedimento de maiores aglomerações de platina sobre o suporte, impedindo, assim, a perda de área ativa, justificando a maior estabilidade deste material em comparação a Pt/C.

REFERÊNCIAS

- 1 MATHIAS, M. F.; MAKHARIA, R.; GASTEIGER, H. A.; CONLEY, J. J.; FULLER, T. J.; GITTLEMAN, C. J.; KOCHA, S. S.; MILLER, D. P.; MITTELSTEADT, C. K.; XIE, T.; YAN, S. G.; YU, P. T. Two fuel cell cars in every garage? **The Electrochemical Society Interface**, p. 24-35, 2005.

- 2 PASQUALETI, A. M.; OLU, P.-Y.; CHATENET, M.; LIMA, F. H. B. Borohydride electrooxidation on carbon-supported noble metal nanoparticles: insights into hydrogen and hydroxyborane formation. **ACS Catalysis**, v. 5, p. 2778-2787, 2015.

- 3 VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**, n. 15, p. 28-34, 2002.

- 4 DIHRAB, S. S.; SOPIAN, K.; ZAHARIM, A. Review on the unitized regenerative fuel cells materials. **Wseas Transactions on Environment and Development**, v. 4, n. 12, p. 1151-1160, 2008.

- 5 SKÚLASON, E.; TRIPKOVIC, V.; BJORKETUN, M. E.; GUDMUNDSDÓTTIR, S.; KARLBERG, G.; ROSSMEISL, J.; BLIGAARD, T.; JÓNSSON, H.; NORSKOV, J. K. Modeling the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reactions on the basis of density functional theory calculation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 18182-18197, 2010.

- 6 FERNÁNDEZ, E. M.; MOSES, P. G.; TOFTELUND, A.; HANSEN, H. A.; MARTÍNEZ, J. I.; ABILD-PEDERSEN, F.; KLEIS, J.; HINNEMANN, B.; ROSSMEISL, J.; BLIGAARD, T.; NORSKOV, J. K. Scaling relationship for adsorption energies on transition metal oxide, sulfide, and nitride surfaces. **Angewandte Chemie**, v. 47, p. 4683-4686, 2008.

- 7 SWIEGERS, G. F. **Mechanical catalysis: methods of enzymatic, homogeneous, and heterogeneous catalysis**. New Jersey: John Wiley, 2008. 78 p.

- 8 MEDFORD, A. J.; VOJVODIC, A.; HUMMELSHØJ, J. S.; VOSS, J.; ABILD-PEDERSEN, F.; STUDDT, F.; BLIGAARD, T.; NILSSON, A.; NØRSKOV, J. K. From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis. **Journal of catalysis**, v. 328, p. 36-42, 2015.

- 9 SINGH, R. N.; MISHRA, D.; ANINDITA, SINHA, A. S. K.; SINGH, A. Novel electrocatalysts for generating oxygen from alkaline water electrolysis. **Electrochemistry Communications**, v. 9, p. 1369-1373, 2007.

- 10 BINNINGER, T.; MOHAMED, R.; WALTAR, K.; FABBRI, E.; LEVECQUE, P.; KÖTZ, R.; SCHMIDT, T. J. Thermodynamic explanation of the universal correlation between oxygen evolution activity and corrosion of oxide catalysts. **Scientific Reports**, v. 5, p. 1-7, 2015.

- 11 SATHITSUKSANO, N.; YANG, H.; CAHELA, D. R.; TATARCHUK, B. J. Immobilization of CO₂ by aqueous K₂CO₃ using microfibrinous media entrapped small particulates for battery and fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, v. 173, p. 478-486, 2007.

- 12 ZHANG, J. 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 International Edition**, v. 44, p. 2132-2135, 2005.

- 13 LIMA, F. H. B.; ZHANG, J.; SHAO, M. H.; SASAKI, K.; VUKMIROVIC, M. B.; TICIANELLI, E. A.; 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**, v. 111, p. 404-410, 2007.

- 14 LIMA, F.H. B.; CALEGARO, M. L.; TICIANELLI, E. A. Electrocatalytic activity of manganese oxides prepared by thermal decomposition for oxygen reduction. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 3732-3738, 2007.

- 15 CHEN, G.; BARE, S. R.; MALLOUK, T. E. Development of supported bifunctional electrocatalysts for unitized regenerative fuel cells. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 149, p. A1092-A1099, 2002.

- 16 QUEIROZ, A. C.; LIMA, F. H. B. Electrocatalytic activity and stability of Co and Mn- based oxides for the oxygen reduction reaction in alkaline electrolyte. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 707, p. 142-150, 2013.

- 17 GORLIN, Y.; LASSALLE-KAISER, B.; BENCK, J. D.; GUL, S.; WEBB, S. M.; YACHANDRA, V. K.; YANO, J.; JARAMILLO, T. F. In situ x-ray absorption spectroscopy investigation of a bifunctional manganese oxide catalyst with high activity for electrochemical water oxidation and oxygen reduction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, p. 8525-8534, 2013.

- 18 PASQUALETI, A. M.; OLIVEIRA, F. E. R.; LIMA, F. H. B. Metal oxide/gold hybrid nanocomposites as electrocatalysts for alkaline air electrodes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, p. 2171-2174, 2015.

- 19 GORLIN, Y.; CHUNG, C-J.; BENCK, J. D.; NORDLUND, D.; SEITZ, L.; WENG, T-C; SOKARAS, D.; CLEMENS, B. M.; JARAMILLO, T. F. Understanding interactions between manganese oxide and gold that lead to enhanced activity for electrocatalytic water oxidation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, p. 4920-4926, 2014.

- 20 FRYDENDAL, R.; BUSCH, M.; HALCK, N. B.; PAOLI, E. A.; KRTIL, P.; CHORKENDORFF, I.; ROSSNEISL, J. Enhancing activity for the oxygen evolution reaction: the beneficial interaction of gold with manganese and cobalt oxides. **ChemCatChem**, v. 7, p. 149-154, 2015.

- 21 BENHANGI, P. H.; ALFANTAZI, A.; GYENGÉ, E. Manganese dioxide-based bifunctional oxygen reduction/evolution electrocatalysts: effect of perovskite doping and potassium ion insertion. **Electrochimica Acta**, v. 123, p. 42-50, 2014.
- 22 WU, Q.; JIANG, L.; QI, L.; WANG, E.; SUN, G. Electrocatalytic performance of Ni modified MnOx/C composites toward oxygen reduction reaction and their application in Zn-Air battery. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 3423-3432, 2014.
- 23 RIOS, E.; GAUTIER, J. L.; POILLERAT, G.; CHARTIER, P. Mixed valency spinel oxides of transition metals and electrocatalysis: case of the $Mn_xCo_{3-x}O_4$ system. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 1491-1497, 1998.
- 24 WU, X.; SCOTT, K. A non-precious metal bifunctional oxygen electrode for alkaline anion exchange membrane cells. **Journal of Power Sources**, v. 206, p. 14-19, 2012.
- 25 HAM, D. J.; LEE, J. S. Transition metal carbide and nitrides as electrode materials for low temperature fuel cells. **Energies**, v. 2, p. 873-899, 2009.
- 26 GÓMEZ-MARÍN, A. M.; BOTT-NETO, J. L.; SOUZA JUNIOR, J. B.; SILVA, T. L.; BECK JUNIOR, W.; VARANDA, L. C.; TICIANELLI, E. A. Electrocatalytic activity of different phases of molybdenum carbide/carbon and platinum-molybdenum carbide/carbon composites toward the oxygen reduction reaction. **ChemElectroChem**, v. 3, p. 1570-1579, 2016.
- 27 LIU, Y.; KELLY, T. G.; CHEN, J. G.; MUSTAIN, W. E. Metal carbides as alternative electrocatalyst supports. **ACS Catalysis**, v. 3, p. 1184-1194, 2013.
- 28 ZHONG, H.; ZHANG, H.; LIU, G.; LIANG, Y.; HU, J.; YI, B. A novel non-noble electrocatalyst for PEM fuel cell based on molybdenum nitride. **Electrochemistry Communications**, v. 8, p. 707-712, 2006.
- 29 CAO, B.; NEUEFEIND, J. C.; ADZIC, R. R.; KHALIFAH, P. G. Molybdenum nitrides as oxygen reduction reaction catalysts: structural and electrochemical studies. **Inorganic Chemistry**, v. 54, p. 2128-2136, 2015.
- 30 CHEN, W.-F.; IYER, S.; IYER, S.; SASAKI, K.; WANG, C.-H.; ZHU, Y.; MUCKERMAN, J. T.; FUJITA, E. Biomass-derived electrocatalytic composites for hydrogen evolution. **Energy & Environmental Science**, v. 6, p. 1818-1826, 2013.
- 31 CHUN, W.-J.; ISHIKAWA, A.; FUJISAWA, H.; TAKATA, T.; KONDO, J. N.; HARA, M.; KAWAI, M.; MATSUMOTO, Y.; DOMEN, K. Conduction and valence band positions of Ta₂O₅, TaON, and Ta₃N₅ by UPS and electrochemical methods. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 1798-1803, 2003.

32 MAEDA, K.; DOMEN, K. New non-oxide photocatalysts designed for overall water splitting under visible light. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 7851-7861, 2007.

33 TAKATA, T.; HITOKI, G.; KONDO, J. N.; HARA, M.; KOBAYASHI, H.; DOMEN, K. Visible-light-driven photocatalytic behavior of tantalum-oxynitride and nitride. **Research on Chemical Intermediates**, v. 33, p. 13-25, 2007.

34 ZHANG, Q.; GAO, L. Ta₃N₅ nanoparticles with enhanced photocatalytic efficiency under visible light irradiation. **Langmuir**, v. 20, p. 9821-9827, 2004.

35 RESHAK, A. H. Ab initio study of TaON, an active photocatalyst under visible light irradiation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 10558-10565, 2014.

36 OTA, K.; MITSUSHIMA, S.; ISHIHARA, A. Group 4 and 5 oxide-based compounds as new cathodes without platinum group metals for PEFC. **ECS Transactions**, v. 13, p. 161-169, 2008.

37 ISHIHARA, A.; TAMURA, M.; OHGI, Y.; MATSUMOTO, M.; MATSUZAWA, K.; MITSUSHIMA, S.; IMAI, H.; OTA, K-I. Emergence of oxygen reduction activity in partially oxidized tantalum carbonitrides: roles of deposited carbon for oxygen-reduction-reaction-site creation and surface electron conduction. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 18837-18844, 2013.

38 ISHIHARA, A.; LEE, K.; DOI, S.; MITSUSHIMA, S.; KAMIYA, N.; HARA, M.; DOMEN, K.; FUKUDA, K.; OTA K-I. Tantalum oxynitride for a novel cathode of PEFC. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 8, p. A201-A203, 2005.

39 O'DEA, J. R.; HOLTZ, M. E.; LEGARD, A. E.; YOUNG, S. D.; BURNS, R. G.; VAN WASSEN, A. R.; MULLER, D. A.; ABRUÑA, H. D.; DISALVO, F. J.; VAN DOVER, R. B.; MAROHN, J. A. Conductivity and microstructure of combinatorially sputter-deposited Ta-Ti-Al nitride thin films. **Chemistry of Materials**, v. 27, p. 4515-4524, 2015.

40 KUMAR, A.; RAMANI, V. Ta_{0.3}Ti_{0.7}O₂ electrocatalyst supports exhibit exceptional electrochemical stability. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 160, p. F1207-F1215, 2013.

41 KUMAR, A.; RAMANI, V. Strong metal-support interactions enhance the activity and durability of platinum supported on tantalum-modified titanium dioxide electrocatalysts. **ACS Catalysis**, v. 14, p. 1516-1525, 2014.

42 ISHIHARA, A.; OHGI, Y.; MATSUZAWA, K.; MITSUSHIMA, S.; OTA, K. Progress in non-precious metal oxide-based cathode for polymer electrolyte fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 8005-8012, 2010.

43 CASTANHEIRA, L.; SILVA, W. O.; LIMA, F. H. B.; CRISCI, A.; DUBAU, L.; MAILLARD, F. Carbon corrosion in proton-exchange membrane fuel cells: effect of the carbon structure, the degradation protocol, and the gas atmosphere. **ACS Catalysis**, v. 5, p. 2184-2194, 2015.

44 ASHTON, S. J.; ARENZ, M. Comparative DEMS study on the electrochemical oxidation of carbon blacks. **Journal of Power Sources**, v. 217, p. 392-399, 2012.

45 ASADA, T.; ARAO, M.; KUBOBUCHI, K.; MOGI, M.; TAKAHASHI, Y.; MATSUMOTO, M.; ISHIHARA, A.; OTA, K.; IMAI, H. Determination of oxygen-reduction-reaction active sites of tantalum oxide-based cathodes used for polymer electrolyte fuel cells. **Fuel Cells**, v. 14, p.769-774, 2014.

46 DAM, D. T.; NAM, K.-D.; SONG, H.; WANG, X.; LEE, J.-M. Partially oxidized titanium carbonitride as a non-noble catalyst for oxygen reduction reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 15135-15139, 2012.

47 CHISAKA, M.; ISHIHARA, A.; SUIITO, K.; OTA, K.; MURAMOTO, H. Oxygen reduction reaction activity of nitrogen-doped titanium oxide in acid media. **Electrochimica Acta**, v. 88, p. 697-707, 2013.

48 YANG, M.; VAN WASSEN, A. R.; GUARECUCO, R.; ABRUÑA, H. D.; DiSALVO, F. J. Nano-structured ternary niobium titanium nitrides as durable non-carbon supports for oxygen reduction reaction. **ChemComm**, v. 49, p. 10853-10855, 2013.

49 AVASARALA, B.; HALDAR, P. On the stability of TiN-based electrocatalysts for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 3965-3974, 2011.

50 ROCA-AYATS, M.; HERREROS, E.; GARCÍA, G.; PEÑA, M. A.; MARTÍNEZ-HUERTA, M. V. Promotion of oxygen reduction and water oxidation at Pt-based electrocatalysts by titanium carbonitride. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 183, p.53-60, 2016.

51 ROCA-AYATS, M.; GARCÍA, G.; GALANTE, J. L.; PEÑA, M. A.; MARTÍNEZ-HUERTA, M. V. Electrocatalytic stability of Ti based-supported Pt₃Ir nanoparticles for unitized regenerative fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 5477-5484, 2014.

52 ROCHE, I.; CAHINET, E.; CHATENET, M.; VONDRAK, J. Carbon-supported manganese oxide nanoparticles as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline médium: physical characterizations and ORR mechanism. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 1434-1443, 2007.

53 CHANG, C. C.; WEN, T. C. An investigation of thermally prepared electrodes for oxygen reduction in alkaline solution. **Materials Chemistry and Physics**, v. 47, p. 203-210, 1997.

54 GLOAGUEN F.; ANDOLFATTO F.; DURAND R.; OZIL P. Kinetic study of electrochemical reactions at catalyst-recast ionomer interfaces from thin active layer modeling. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 24, p. 863-869, 1994.

55 MCKAY, K.; HARGREAVES, J. S. J.; RICO, J. L.; RIVERA, J. L.; SUN, X.-L. The influence of phase and morphology of molybdenum nitrides on ammonia synthesis activity and reduction characteristics. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, p. 325-333, 2008.

56 JAUBERTEAU, I.; BESSAUDOU, A.; MAYET, R.; CORNETTE, J.; JAUBERTEAU, J. L.; CARLES, P.; MERLE-MÉJEAN, T. Molybdenum nitride films: crystal structures, synthesis, mechanical, electrical and some other properties. **Coatings**, v. 5, p. 656-687, 2015.

57 MARCHAND, R.; TESSIER, F.; DiSALVO, F. J.; New routes to transition metal nitrides: preparation and characterization of new phases. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, p. 297-304, 1999.

58 MCKAY, David. **Catalysis over molybdenum containing nitride materials**. 2007. 178 f. Thesis (Doctorate in Philosophy) - College of Science and Engineering, University of Glasgow, Glasgow, 2007.

59 GIORDANO, C.; ERPEN, C.; YAO, W.; MILKE, B.; ANTONIETTI, M. Metal nitride and metal carbide nanoparticles by a soft urea pathway. **Chemistry of Materials**, v. 21, p. 5136-5144, 2009.

60 TAKABATAKE, Y.; NODA, Z.; LYTH, S.M.; HAYASHI, A.; SASAKI, K. Cycle durability of metal oxide supports for PEFC electrocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 5074-5082, 2014.

61 HAYASHI, A.; NOTSU, H.; KIMIJIMA, K.; MIYAMOTO, J.; YAGI, I. Preparation of Pt/mesoporous carbon (MC) electrode catalyst and its reactivity toward oxygen reduction. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 6117-6125, 2008.

62 OHMA, A.; SHINOHARA, K.; IIVAMA, A.; YOSHIDA, T.; DAIMARU, A. Membrane and catalyst performance targets for automotive fuel cells by FCCJ membrane, catalyst, MEA WG. . **ECS Transactions**, v. 41, p. 775-784, 2011.

63 DE SOUZA, J. P. I.; QUEIROZ, S. L.; NART, F. C. The use of mass spectrometry in electrochemical measurements - The DEMS technique. **Química Nova**, v. 23, n. 3, p. 384-391, 2000.

64 LIMA, F. H. B., PROFETI, D.; CHATENET, M.; RIELLO, D.; TICIANELLI E. A.; GONZALEZ E. R. Electro-oxidation of ethanol on Rh/Pt and Ru/Rh/Pt sub monolayers deposited on Au/C nanoparticles. **Electrocatalysis**, v. 1, n. 1, p. 72-82, 2010.

65 BALTRUSCHAT, H. Differential electrochemical mass spectrometry. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 15, p. 1693-1706, 2004.

66 McBREEN, J. The electrochemistry of β -MnO₂ and γ -MnO₂ in alkaline electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 20, p. 221, 1975.

67 SENOO, Y.; KAKINUMA, K.; UCHIDA, M.; UCHIDA, H.; DEKI, S.; WATANABE, M. Improvements in electrical and electrochemical properties of Nb-doped SnO_{2- δ} supports for fuel cell cathodes due to aggregation and Pt loading. **RSC Advances**, v. 4, p. 32180-32188, 2014.

68 MAZALI, Ítalo Odone. O. **EXAFS como técnica de caracterização estrutural de materiais**: fundamentos teóricos e aplicações. 1998. 33 f. Monografia (Qualificação de Doutorado) - Instituto de Química da UNICAMP, UNICAMP, Campinas, 1998. Disponível em: < http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_monografias_italo_exafs.pdf >. Acesso em: 04 jan. 2017.

69 LI, C.; HAN, X.; CHENG, F.; HU, Y.; CHEN, C. Phase and composition controllable synthesis of cobalt manganese spinel nanoparticles towards efficient oxygen electrocatalysis. **Nature Communications**, v. 6, p. 1-8, 2015.

70 RESTOVIC, A.; RÍOS, E.; BARBATO, S.; ORTIZ, J.; GAUTIER, J. L. Oxygen reduction in alkaline medium at thin Mn_xCo_{3-x}O₄ (0 ≤ x ≤ 1) spinel films prepared by spray pyrolysis. Effect of oxide cation composition on the reaction kinetics. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 522, p. 141-151, 2002.

71 VESOVIC, V.; ANASTASIJEVIC, N.; ADZIC, R. R. Rotating disk electrode: a re-examination of some kinetic criteria with a special reference to oxygen reduction. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 218, p. 53-63, 1987.

72 MAO, L.; ZHANG, D.; SOTOMURA, T.; NAKATSU, K.; TOSHIBA, N.; OHSAKA, T. Mechanistic study of the reduction of oxygen in air electrode with manganese oxides as electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 1015-1021, 2003.

73 YEO, B. S.; BELL, A. T. Enhanced activity of gold-supported cobalt oxide for the electrochemical evolution of oxygen. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p. 5587-5593, 2011.

74 ZHONG, Y.; XIA, X.; SHI, F.; ZHAN, J.; TU, J.; FAN, H. J. Transition metal carbides and nitrides in energy storage and conversion. **Advanced Science**, v. 3, p. 1-28, 2016.

75 SEIFITOKALDANI, A.; SAVADOGO, O.; PERRIER, M. Density functional theory (DFT) computation of the oxygen reduction reaction (ORR) on titanium nitride (TiN) surface. **Electrochimica Acta**, v. 141, p. 25-32, 2014.

76 XIE, J.; XIE, Y. Transition metal nitrides for electrocatalytic energy conversion: opportunities and challenges. **Chemistry – A European Journal**, v. 22, p. 3588-3598, 2016.

77 PIERSON, H. O. **Handbook of refractory carbides and nitrides**: properties, characteristics, processing and applications. New Jersey: William Andrew, 1996. p. 17-180.

78 CHEN, W.-F.; SCHNEIDER, J. M.; SASAKI, K.; WANG, C.-H.; SCHNEIDER, J.; IYER, S.; ZHU, Y.; MUCKERMAN, J. T.; FUJITA, E. Tungsten carbide-nitride on graphene nanoplatelets as a durable hydrogen evolution electrocatalysts. **ChemSusChem**, v. 7, p. 2414-2418, 2014.

79 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**, v. 118, p. 8999-9008, 2014.

80 TERAOKA, N. Structure des oxides de tantale. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 6, p. 21-34, 1967.

81 BRAUER, V. G.; WEIDLEIN, J.; STRÄHLE, J. Über das tantalnitrid Ta_3N_5 und das tantaloxidnitrid $TaON$. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 348, p. 298-308, 1966.

82 PASQUALETI, A. M.; PADGETT, E.; KUO, D.-Y.; MULLER, D. A.; LIMA, F. H. B.; SUNTIVICH, J. Influence of aliovalent substitutions on oxygen reduction on tantalum oxynitrides. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 164, p. F645-F650, 2017.

83 SHIBATA, Y.; ISHIHARA, A.; MITSUSHIMA, S.; KAMIYA, N.; OTA, K. Effect of heat treatment on catalytic activity for oxygen reduction reaction of TaO_xN_y/Ti prepared by electrophoretic deposition fuel cells and energy conversion. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 10, p. B43-B46, 2007.

84 GAO, Q.; GIORDANO, C.; ANTONIETTI, M. Controlled synthesis of tantalum oxynitride and nitride nanoparticles. **Small**, v. 7, p. 3334-3340, 2011.

85 ISHIHARA, A.; TAMURA, M.; MAEKAWA, Y.; OHGI, Y.; MATSUZAWA, K.; MITSUSHIMA, S.; OTA, K. Group 4 and 5 oxide-based compounds as new cathodes without platinum group metals for PEFC. **ECS Transactions**, v. 16, p. 449-457, 2008.

86 TAMURA, M.; ISHIHARA, A.; TADA, T.; MATSUZAWA, K.; MITSUSHIMA, S.; OTA, K. Catalytic activity of partially oxidized tantalum carbonitride for oxygen reduction reaction. **ECS Transactions**, v. 16, p. 125-132, 2009.

87 CUEVA, P.; HOVDEN, R.; MUNDY, J. A.; XIN, H. L.; MULLER, D. A. Data processing for atomic resolution electron energy loss spectroscopy. **Microscopy and Microanalysis**, v. 18, p. 667-675, 2012.

88 TANG, R.; NIE, Y.; KAWASAKI, J. K.; KUO, D.-Y.; PETRETTO, G.; HAUTIER, G.; RIGNANESE, G.-M.; SHEN, K. M.; SCHLOM, D. G.; SUNTIVICH, J. Oxygen evolution reaction electrocatalysis on SrIrO_3 grown using molecular beam epitaxy. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, p. 6831-6836, 2016.

89 AVASARALA, B. HALDAR, P. Durability and degradation mechanism of titanium nitride based electrocatalysts for PEM (proton exchange membrane) fuel cell applications. **Energy**, v. 57, p. 545-533, 2013.

90 GARCÍA, G.; ROCA-AYATS, M.; LILLO, A.; GALANTE, J. L.; PEÑA, M. A.; MARTÍNEZ-HUERTA, M. V. Catalyst support effects at the oxygen electrode of unitized regenerative fuel cells, **Catalysis Today**, v. 210, p. 67-74, 2013.

91 AVASARALA, B.; MURRAY, T.; LI, W.; HALDAR, P. Titanium nitride nanoparticles based electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p. 1803-1805, 2009.

92 AVASARALA, B. HALDAR, P. Electrochemical oxidation behavior of titanium nitride based electrocatalysts under PEM fuel cell conditions. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 9024-9034, 2010.

93 GRIBOVI, E. N.; KUZNETSOV, A. N.; VOROPAEV, I. N.; GLOLVIN, V. A.; SIMONOV, P. A.; ROMANENKO, A. V.; OKUNEV, A. G. Analysis of the corrosion kinetic of Pt/C catalysts prepared on different carbon supports under the "start-stop" cycling. **Electrocatalysis**, v. 7, p. 159-173, 2016.

94 SHAO-HORN, Y.; SHENG, W. C.; CHEN, S.; FERREIRA, P. J.; HOLBY, E. F.; MORGAN, D. Instability of supported platinum nanoparticles in low-temperature fuel cells, **Topics in Catalysis**, v. 46, p. 285-305, 2007.