FRANCISCA ELENICE RODRIGUES DE OLIVEIRA

Síntese e Investigação da Atividade de Eletrocatalisadores Formados por Elementos Abundantes do Tipo M-N-C para a Reação Redução de Oxigênio

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, com 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
2018

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Fabio Henrique Barros de Lima pela orientação e amizade construída ao longo dos anos;

Ao Dr. Nelson Alexandre Galiote Silva pela parceria e por sua imensurável contribuição ao trabalho;

A todos os meus familiares, especialmente meus pais: Manoel Ferreira e Eliseth Ferreira, meu irmão Endy Oliveira e ao meu amado esposo Thairo Rocha, o apoio incondicional foi fundamental para alcançar os meus objetivos;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa; o suporte financeiro foi fundamental para o desenvolvimento do trabalho;

À pós-graduação do IQSC pela eficiência e esclarecimentos quando solicitados, representada nas pessoas: Silvia Plepis, Andreia Moraes, Gustavo Costa, Gislei Oliveira e Daniele Paiutta;

Ao grupo de eletroquímica por todo o aporte concedido, em especial aos técnicos: Dr. Valdecir Paganin, MSc. Gabriel da Silva, Mauro Fernandes, Jonas Garcia e Paulo Beatrice; o empenho do corpo técnico foi fundamental;

À CAQI pelas medidas realizadas, em especial ao Dr. Marcio de Paula e Carlos Bento; obrigada por todas as vezes que nos atenderam com tanta presteza;

Aos meus amados amigos, Adriano Oliveira, Adriane Damasceno, José Wilson, Sumária Sousa, Adriana Queiroz, Orlando Ferreira, Janete Cavalcante, muito obrigada pelo apoio;

Aos meus amigos do Grupo de Eletroquímica, com certeza eles tornaram essa jornada mais leve;

À toda a minha família, obrigada por toda a torcida.

RESUMO

O desenvolvimento de células de combustível de formato direto encontra obstáculos importantes relacionados com a lenta cinética da reação de redução de oxigênio e baixa tolerância ao formato em cátodos baseados em Pt. Neste estudo, foram sintetizados eletrocatalisadores com diferentes estruturas, formados por elementos abundantes, e suas atividades e seletividades para a RRO foram testadas em meia-células e em células unitárias de formato / ar, em eletrólito alcalino. Os resultados mostraram que nanopartículas de liga de ferro-cobalto, encapsuladas por carbono grafítico, e nitretos metálicos nanoestruturados, suportados em carbono, (caracterizados por TEM e XRD) não apresentam atividades eletrocatalíticas superiores ao carbono puro (Vulcan amorfo ou grafitizado). Carbono dopado com nitrogênio (N-C) mostrou um aumento no potencial de meia-onda, evidenciando um influente papel do nitrogênio na eletrocatalise da RRO, mas com alto sobrepotencial. A inserção de oxigênio via tratamento térmico em ar, formando óxidos de FeCo nanoestruturados, suportados por carbono, produziu, como esperado, um aumento considerável na atividade, mostrando que a ligação do ferro ou cobalto com o oxigênio tem papel importante, provavelmente, na alta reatividade redox para a transferência de elétrons para o RRO. A adição de um precursor de nitrogênio durante a síntese (imidazol) resultou na formação de estruturas formadas por átomos de ferro e cobalto, coordenados por nitrogênio, inseridos em uma matriz de carbono, como revelado por EXAFS, mostrou que as estruturas M-N-C têm papel decisivo na atividade eletrocatalítica para a RRO (aproximando-se da Pt/C) e, também, mostrou alta tolerância à presença de íons formato. Experimentos em células a combustível unitárias, com difusão natural de formato e com cátodo aberto ao ar, com eletrodo de difusão de gás, mostraram densidades de potência de 15,5 e 10,5 mW cm⁻² com eletrólitos à base de hidróxido e carbonato de potássio, respectivamente, e com estabilidade de operação maior que 120 h a 0,3 mA cm⁻². Portanto, os resultados deste trabalho mostram o papel decisivo de estruturas M-N-C (coordenadas) na alta atividade para a ORR, em altos potenciais, excluindo-se atividades atribuídas a nanoestruturas de nitretos metálicos e nanopartículas metálicas encapsuladas, incluindo as dopadas por nitrogênio na superfície.

Palavras-chave: Reação de Redução de Oxigênio; M-N-C; Eletrocatalisadores com elementos abundantes; célula a combustível de íons formato.

ABSTRACT

The development of direct formate fuel cells encounters significant obstacles related to the slow kinetics of the oxygen reduction reaction (ORR) and low formate tolerance in Pt-based cathodes. In this study, electrocatalysts with different structures, composed of abundant elements, were synthesized, and their activities and selectivities for the ORR were tested in half-cells and in single cells in alkaline electrolyte. The results showed that carbon-encapsulated nanoparticles of iron-cobalt alloy and carbon-supported nanostructured metal nitrides (characterized by TEM and XRD) do not present electrocatalytic activities superior to pure carbon (amorphous or graphitized Vulcan). Nitrogen-doped carbon (N-C) showed an increase in the half-wave potential, evidencing an influential role of nitrogen in the electrocatalysis of the ORR, but with a high overpotential. The insertion of oxygen through heat treatment in air, forming carbon-supported nanostructured FeCo oxides, produced, as expected, an increase in activity, probably due to the high oxide reactivity for the electronic mediation processes for the ORR. The addition of a nitrogen precursor during the synthesis (imidazole) resulted in the formation of structures formed by iron and cobalt atoms, coordinated by nitrogen, inserted in a carbon matrix, as revealed by EXAFS, and showed that M-N-C structures play a decisive role in the electrocatalytic activity for the ORR (approaching Pt/C) and, also, showed high tolerance to the presence of ions format. Experiments in single cells with air-breathing cathode and with natural diffusion of formate, showed power densities of 15.5 and 10.5 mW cm⁻² with hydroxide and carbonate-based electrolytes, respectively, and with operating stability higher than 120 h at 0.3 mA cm⁻². Therefore, the results of this work show the decisive role of M-N-C structures (coordination) in the high activity for the ORR, in high potentials, excluding activities attributed to nanostructures of metallic nitrides and encapsulated metallic nanoparticles, including those doped by surface nitrogen.

Keywords: Oxygen Reduction Reaction; M-N-C; Earth-abundant electrocatalysts; Direct Formate Fuel Cells.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação do nitrogênio dopado no plano de carbono.	17
Figura 2: (A) Imagem em HAADF-STEM (High-angle Annular Dark Field – Scanning Transmission Electron Microscopy) de átomos individuais de Fe (rotulados 1 e 2; na posição 3 com ausência de Fe) em uma “folha” de carbono com um átomo de espessura; (B) Arranjo do modelo teórico formado em estruturas FeN ₄ , Carbono: cinza; Hidrogênio: branco, Nitrogênio: azul, Oxigênio: vermelho.	18
Figura 3: (A) Esquema da célula a combustível passiva de Íons Formato / Ar utilizada neste trabalho. O cátodo utiliza um eletrodo de difusão de gás aberto ao ar (<i>Direct Formate Air-Breathing Fuel Cell</i>) e o combustível é transportado até a superfície do ânodo por difusão natural, (B) Representação da tela de níquel.	27
Figura 4: Difractogramas de Raios X obtidos para os eletrocatalisadores centrais de estudo: (A) Fe-N-C, Co-N-C e FeCo-N-C e; para os eletrocatalisadores sintetizados com estruturas correlatas, utilizados como “branco”, comparados com carbono Vulcan.	29
Figura 5: Difractogramas de Raios X obtidos para os eletrocatalisadores FeCoOx/C, FeCo@C, Fe _x N e N-C.	31
Figura 6: Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão dos materiais de Fe N C e Co N C sintetizadas com passos de pirólise e tratamento em meio ácido, mostrando a presença de estruturas formadas por nanopartículas de Fe ou Co encapsuladas por carbono grafítico. Em destaque, estão mostradas as camadas de carbono, apontadas por setas.	32
Figura 7: Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão dos materiais de FeCo-N-C e FeCo-N-C AT, sintetizadas com passos de pirólise e tratamento em meio ácido e, para o segundo caso, tratamento ácido prolongado. As setas apontam as camadas de carbono que protegem as nanopartículas contra corrosão.	33
Figura 8: Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão dos materiais de FeCo@C, FeCo@N-C N ₂ 1050 e FeCo@N-C NH ₃ 950, mostrando em detalhe as partículas individuais com encapsulamento por camadas de carbono grafítico com magnificações diferentes em (A) é o efeito do tratamento em alta temperatura (1050 °C, Ar), (B) em atmosfera inerte N ₂ e (C) à 950 °C em NH ₃	35
Figura 9: Espectros de XANES (A e C) e Transformadas de Fourier das oscilações EXAFS (B e D), ponderadas com K ² , nas bordas K do Fe e do Co. Os espectros de referência para óxidos de ferro e cobalto e para ferro e cobalto metálicos (folhas de Fe e Co) foram incluídos para comparação.	36
Figura 10: Voltamogramas cíclicos para os eletrocatalisadores de Fe-N-C, Co-N-C e FeCo-N-C obtidos em eletrólito de KOH 1,0 mol L ⁻¹ e a 50 mV s ⁻¹ . O voltamograma para C 1050 Ar foi incluído para comparação.	38

Figura 11: Curvas de polarização em estado estacionário para a RRO em Fe-N-C, Co-N-C, FeCo-N-C obtidas em eletrodo de disco rotatório em eletrólito de KOH 1,0 mol L⁻¹, saturado com O₂. 1600 rpm. Velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹ e velocidade de rotação de 1600 rpm. As curvas obtidas para carbono Vulcan e Pt/C foram incluídas para comparação.39

Figura 12: Comparação entre as curvas de polarização dos catalisadores Fe-N-C e Co-N-C realizadas em KOH 1 mol L⁻¹, ω =1600 rpm e velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹ antes e depois do processo de degradação acelerada.41

Figura 13: Curvas de polarização em altos potenciais para a RRO dos eletrocatalisadores C 1050 Ar, FeN_x, FeCo@C, FeCoO_x/C, FeCo-N-C, FeCo-N-C AT e Pt/C em KOH 1 mol L⁻¹ saturado com O₂. Velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹ e velocidade de rotação do eletrodo de 1600 rpm.43

Figura 14: Curvas de polarização em alto potenciais para a RRO em eletrólito de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e KOH 1 mol L⁻¹ do FeCo-N-C e para os diversos “brancos” considerados, aqui, em ordem crescente de complexidade e de atividade. Para todos os casos: velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹ e velocidade de rotação de 1600 rpm.45

Figura 15: Curvas de polarização em estado estacionário para RRO de FeCo-N-C em eletrólito de KOH 1,0 mol L⁻¹ saturado com O₂ com diferentes concentrações de íons formato. Velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹ e velocidade de rotação de 1600 rpm.47

Figura 16: Comparação entre as curvas de polarização para RRO de FeCo-N-C e Pt/C em eletrólito de KCOOH 1,0 mol L⁻¹ saturado com O₂. Velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹ e velocidade de rotação de 1600 rpm.48

Figura 17: Curvas de polarização em altos potenciais para a RRO do FeCo-N-C em diferentes eletrólitos com variação do pH. Em ordem crescente: 5,5 (KClO₄), 7,2 (tampão fosfato), 7,5 (KHCO₃), 8,6 (HCOOK), 12 (K₂CO₃) e 14 (KOH).50

Figura 18: Curvas de polarização para RRO do FeCo-N-C em HCOOK, mostrando o efeito da adição de K₂CO₃. A curva obtida em KOH 1,0 mol L⁻¹ foi incluída para comparação.50

Figura 19: Curvas de voltametria cíclica para a eletro-oxidação de íons formato em diferentes eletrólitos com diferentes pHs, conforme indicado no *inset* da figura, em eletrodo formado por um fio de Pd. Velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.52

Figura 20: (a) Curvas de polarização (com ordenada à esquerda) e de densidade de potência (ordenada à direita) para a célula unitária obtidas em diferentes eletrólitos, conforme indicado no *inset* da figura; (b) Cronopotenciometrias obtidas a 3,0 mA cm⁻² para o FeCo-N-C nas diferentes condições de operação. Cátodo: FeCo-N-C; Ânodo: PdPt/C 4:1.54

Figura 21: Curvas de corrente em função do tempo para a oxidação eletroquímica do formato de sódio 2 mol L^{-1} , utilizando Pd-Pt/C e FeCo-N-C como ânodo e cátodo, respectivamente.....55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Média percentual dos elementos investigados por EDX para o eletrocatalisador FeCo-N-C nas diferentes etapas da síntese: após a primeira pirólise e antes do tratamento ácido (antes) e após o tratamento ácido e após a segunda pirólise (depois).....34

Tabela 2: Áreas superficiais obtidas por BET para os eletrocatalisadores formados por Fe-N-C, Co-N-C, FeCo-N-C comparadas com as áreas para carbono Vulcan e carbono dopado com nitrogênio, N-C.....37

Tabela 3: Média percentual em massa dos elementos investigados por EDX para os eletrocatalisadores M-N-C com e sem ciclagem de potencial em eletrólito de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}41

SUMÁRIO

1.1.	Considerações Iniciais	10
1.2.	Células a Combustível de Íons Formato / Ar	10
1.3.	A Reação de Redução de Oxigênio (RRO)	12
1.3.1	<i>Eletrocatalisadores Alternativos para a RRO e Desafios</i>	13
1.3.2	<i>Sítios ativos para RRO em Eletrocatalisadores M-N-C</i>	16
1.3.3	<i>Desenvolvimento de cátodos tolerantes a presença do combustível</i>	18
2	OBJETIVOS	20
3	MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1	Materiais e reagentes	21
3.2	Síntese dos eletrocatalisadores	21
3.2.1.	<i>Eletrocatalisadores centrais: Fe-N-C, Co-N-C e FeCo-N-C</i>	22
3.2.2.	<i>Eletrocatalisadores com estruturas correlatas ("brancos"): FeCoO_x/C, FeCo@C, Fe_xN/C, N-C e Carbono tratado</i>	23
3.2.3.	<i>Eletrocatalisador para o ânodo em medidas de célula unitária: PdPt/C</i>	24
3.3	Caracterização dos eletrocatalisadores	24
3.4	Experimentos Eletroquímicos	26
3.4.1.	<i>Medidas de Atividade e Estabilidade em Meia-Célula</i>	26
3.4.2.	<i>Medidas de Atividade e Estabilidade em Célula Unitária</i>	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1	Caracterização dos Eletrocatalisadores Sintetizados	29
4.2	Investigação Inicial das Atividade Eletrocatalítica para a RRO	37
4.3	Investigação da Natureza das Espécies que Governam a Atividade para a RRO	42
4.4	Tolerância à presença de íons formato e estudo da ORR em diferentes eletrólitos	46
4.5	Investigação da atividade eletrocatalítica do FeCo-N-C para a ORR em diferentes eletrólitos	48
4.6	Eletro-oxidação de íons formato em diferentes eletrólitos	51
4.6.1	Atividade e estabilidade em célula unitária	53
5	CONCLUSÃO	56
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

1 INTRODUÇÃO

1.1. Considerações Iniciais

Uma das grandes discussões do século XXI tem sido relacionada ao crescimento nas taxas de emissão de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera. Dentre as fontes responsáveis pelo aumento, podemos citar as fontes naturais e as atividades humanas. Entretanto, as ações humanas contribuem majoritariamente para esse aumento, devido ao uso demasiado de fontes de energia provenientes de combustíveis fósseis e este fato preocupa a comunidade científica. Há um consenso geral sobre quais as ações a serem tomadas para reduzir as taxas de emissão de CO_2 , tendo como propostas, a substituição das fontes produtoras de energia poluentes por sistemas geradores, armazenadores e conversores eficientes tais como, sistemas fotovoltaicos, baterias e células a combustível [1]. A tecnologia empregada nesses dispositivos é muito atraente quando considerada as suas altas eficiências.

As células a combustível (CaC) são dispositivos conversores de energia conhecidas há muitas décadas e com altas eficiências termodinâmicas (o que depende do tipo de célula e dos combustíveis utilizados). Ainda assim, diversos desafios devem ser superados para a popularização e produção em larga escala das CaC, associados com a dificuldade no desenvolvimento de materiais componentes com alta performance e de baixo custo. Em diferentes tipos de células a combustível, mas principalmente nas que operam com H_2 / Ar, a cinética da reação de redução de oxigênio (RRO) é lenta quando comparada com a reação de oxidação de hidrogênio. Isso, porque a RRO é uma reação multieletrônica, com mecanismo complexo. Como consequência, é uma reação irreversível cineticamente e, em células do tipo PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), é responsável por sobrepotenciais próximos de 0,4 V [2]. Estes aspectos serão adicionalmente discutidos na próxima seção.

1.2. Células a Combustível de Íons Formato / Ar

Ao longo dos anos, diversos pesquisadores têm considerado a utilização de íons formato como combustível para alimentar células a combustível com operam com

eletrólito alcalino [3–5]. As células de formato / ar apresentam vantagens associadas à baixa toxicidade dos íons formato, não volatilidade e fácil armazenamento e transporte. Outra vantagem importante está relacionada ao fato de que o formato pode ser produzido através de redução eletroquímica do dióxido de carbono. Portanto, sua produção através de eletrólise do CO₂, seguida pelo seu consumo em células de combustível, constitui um ciclo regenerativo de conversão e armazenamento de energia eletroquímica. Este tipo de célula a combustível já foi utilizado na Europa, na década de 60, para suprir de energia torres de retransmissão de sinal de televisão, posicionadas em montanhas na Suíça (20 W e 40 W - com adição de metanol para aumentar o número de elétrons; 320 células, em combinação apropriada, foram instaladas a 3.000 m de altitude operando por cerca de 7.000 h) [6].

As células a combustível de formato direto (*DFFC - Direct formate fuel cell*) são um resultado do par de eletro-oxidação do formato (Equação 1) com a reação de redução de oxigênio (Equação 2) em eletrólito alcalino (como KOH). Sua diferença do potencial teórico é 1,45 V, que é 0,31 V maior do que uma célula a combustível de etanol direto e 0,24 V maior do que uma célula a combustível de metanol direto.

Ânodo:

Cátodo:

Eletrocatalisadores essencialmente formados por Pt e Pd são ativos para a oxidação eletroquímica de formato [7–9], e a utilização em ânodos de CaC resulta em densidades de potência relativamente altas [4]. Além disso, verificou-se que as correntes de oxidação máximas em Pt aumentam com o aumento do pH e atingem um nível após o pKa (3,7), o que indica que os ânions (HCOO⁻) em solução desempenham um papel fundamental na cinética de eletro-oxidação [10,11]. Isso permite a operação da DFFC em um eletrólito de pH quase neutro, assim como os formato de sódio (HCOONa) ou potássio (HCOOK) podem ser eletrólitos (com a hidrólise alcalina resultante do pH de cerca de 9), a célula a combustível pode funcionar sem a adição de ânions hidróxido no analito [12,13]. Entretanto, isso pode

induzir a perda do potencial de Nernst associado a gradientes de pH na superfície dos eletrodos, se as correntes de operação não forem baixas. [14].

No caso da operação em eletrólito alcalino, o CO_2 produzido reagirá com espécies OH^- adicionais, resultando em espécies CO_3^{2-} . Portanto, o funcionamento prolongado da célula a combustível converterá o eletrólito em carbonato. Na seção de resultados e discussão, será mostrado que a célula ainda pode operar em carbonato de potássio ou sódio, o que reduz a perda de potencial de Nernst em relação ao eletrólito puro de formato de potássio ou sódio.

1.3. A Reação de Redução de Oxigênio (RRO)

Como mencionado anteriormente, RRO é uma reação multieletrônica, sendo que a fonte de hidrogênio para a etapa elementar de hidrogenação podem ser prótons ou a água, dependendo do pH. A RRO pode seguir dois caminhos, conforme o proposto na literatura[2,15,16]:

- *Mecanismo direto*, via 4 elétrons:

Eletrólitos alcalinos

Eletrólitos ácidos:

- *Mecanismos via peróxido*

Eletrólitos alcalinos

seguido pela reação de redução do íon peróxido:

ou por uma reação de decomposição

Eletrólitos ácidos

seguida pela reação do íon peróxido

ou por uma reação de decomposição

Obs.: Potenciais padrões em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio.

A via direta pode ser observada em eletrocatalisadores tais como platina (Pt), paládio (Pd), enquanto que a via peróxido, que envolve 2 elétrons, ocorre em eletrocatalisadores à base de ouro (Au). Os mecanismos de reação são observados nos eletrocatalisadores são governadas por características eletrônicas e estruturais, que determinam a força de adsorção de intermediários e a forma de adsorção inicial do O_2 , respectivamente [2,15].

1.3.1 Eletrocatalisadores Alternativos para a RRO e Desafios

Como discutido acima, um dos maiores desafios para o desenvolvimento e produção das células a combustível em larga escala tem relação com o custo proibitivo de eletrocatalisadores à base de platina (Pt) [17]. Devido à limitação cinética imposta pela reação de redução de oxigênio, uma quantidade significativa de Pt/C (no geral acima de 4,0 mg / cm²) é necessária no cátodo, tanto em eletrólitos ácidos como em alcalinos. A pesquisa e desenvolvimento de eletrocatalisadores que possam diminuir ou substituir o uso da Pt no cátodo é, assim, fundamental para reduzir o custo total da célula a combustível. É notável o progresso que ocorreu nas últimas décadas com eletrocatalisadores com baixo conteúdo de Pt, como ligas de platina suportadas em carbono (PtM/C) [18] e estruturas do tipo *core-shell* e *hollow* (Pt@Co/C, Pt@Ni/C) [19]. Além disso, devem ser mencionados os avanços obtidos em óxidos metálicos [20,21], carbetos, nitretos, oxinitretos e carbonitretos de metais como molibdênio e tungstênio e macrociclos como porfirinas e ftalocianinas [22–26].

De forma mais impactante, aqui, destacam-se os avanços no desenvolvimento de eletrocatalisadores formados por elementos abundantes. Os novos avanços alcançados não apenas para RRO, mas também para a eletro-oxidação H_2 em meio ácido com complexos biomiméticos de níquel, cuja atividade em eletrólito aquoso de ácido sulfúrico (H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹) se aproximou de Pt/C comercial [27]. Para o cátodo, em particular, um progresso notável foi realizado nas últimas décadas. O

primeiro trabalho foi publicado por Jasinski, em 1964, relatando o desempenho da ftalocianina de cobalto em meio alcalino [23]. Depois disso, outros estudos foram realizados com eletrocatalisadores formados por macrociclos contendo metal para a RRO [28]. Entre os desafios, o aumento da atividade e durabilidade desses eletrocatalisadores que operam em eletrodos ácidos e alcalinos são os mais difíceis de alcançar.

Atualmente, os eletrocatalisadores mais promissores para a RRO são baseados em catalisadores de carbono “co-dopado” de nitrogênio e metal de transição inseridos em uma matriz de carbono (representada aqui por M-N-C) [25]. Vale mencionar que o progresso foi tão significativo que, em 2016, o Departamento de Energia dos Estados Unidos (*U.S. Department of Energy* – DOE) em colaboração com os Laboratórios Nacionais de *Argonne* e *Los Alamos*, fizeram uma parceria para desenvolver catalisadores eficazes e alternativos para substituir o uso de Pt em células a combustível de hidrogênio. A equipe responsável pelo projeto visa desenvolver catalisadores baseados nos metais abundantes na Terra, como Co e Fe, além de avaliar a atividade, seletividade e durabilidade dos mesmos. No entanto, algumas perguntas ainda permanecem com relação a compreensão de qual é estrutura responsável pelo sítio ativo [29–32]. De acordo com diversos autores [33–36], o desempenho dos eletrocatalisadores M-N-C está diretamente à estrutura química, que depende muito da condição de síntese, estrutura do ligante (fonte de quelato de nitrogênio), suporte de carbono, temperatura de pirólise e composição de atmosfera de tratamento térmico. Entretanto, a composição e estrutura do sítio ativo para a RRO não são bem compreendidos e este tema ainda está em debate. De acordo com Ganesan e seus colaboradores [37], os átomos de Fe têm um papel importante na constituição dos sítios ativos, que produzem alta atividade para a RRO quando comparados aos eletrocatalisadores preparados sem a adição de precursores de ferro (carbono dopado com nitrogênio). Corroborando aos resultados, Singh, et al [38] compararam a atividade e estabilidade dos materiais FeNC e CN_x em testes de célula e comprovaram a importância do metal na alta atividade eletrocatalítica, apesar do CN_x apresentar maior estabilidade a atividade não é comparável eletrocatalisador contendo átomos de Fe.

Segundo Dai et al [25], uma das explicações para a atividade eletrocatalítica dos materiais dopados com nitrogênio está relacionada com hibridização sp² da ligação C-N, onde três dos quatro elétrons de valência estão trigonalmente

direcionados, formando ligações sigma (σ) no plano e o quarto elétron de valência se encontra no orbital $p\pi$, que é perpendicular ao plano das ligações σ . Estas ligações π formadas com um ou mais orbitais π dos vizinhos são mais fracas que as ligações σ . Portanto, a energia de ligação C-N sofre redução com o aumento da tensão de autopolarização e, conseqüentemente, os átomos de carbono vizinhos ao nitrogênio dopante ficam carregados positivamente, devido o nitrogênio ser mais eletronegativo que o carbono, tornando-se sítios ativos para adsorção de O_2 .

Wu et al. [39], publicaram resultados significativos com os materiais derivados da PANI (fonte de nitrogênio), a estabilidade e o desempenho do catalisador PANI-FeCo-C foi superior aos materiais que utilizaram somente Fe ou Co na composição. Em concordância com outros resultados publicados, a adição de metais de transição leva a um considerável aumento de atividade dos catalisadores em relação ao PANI-C (livre de metal).

Ma et al. [40] conduziram um estudo com o catalisador CoNC preparado em diferentes temperaturas (600 a 900 °C) utilizando como fonte de nitrogênio o precursor imidazol. A atividade catalítica promissora do material que foi submetido ao tratamento térmico a 700 °C em atmosfera inerte de nitrogênio apresentou o melhor resultado para RRO. O eletrocatalisador apresentou potencial de início de reação de 0,81V vs ERH e os testes em célula unitária mostraram densidade de potência de 0,2 W cm⁻² a 80 °C.

Contrariando os diversos estudos sobre a formação de estruturas do tipo M-N-C, alguns pesquisadores [41–43] afirmam que, em uma síntese típica por pirólise, também são produzidas nanopartículas de ferro encapsuladas com carbono dopados por nitrogênio, que são ativas para o RRO e, ao mesmo tempo, a matriz de carbono protege essas nanopartículas da dissolução (ou formação de óxidos, dependendo do pH) após exposição ao eletrólito. Além disso, a hipótese defendida é que a atividade eletrocatalítica pode estar associada à relação sinérgica entre o sítio ativo da matriz de carbono dopada com N e o ferro metálico dentro da nanopartícula que estabiliza o peróxido intermediário [44,45].

1.3.2 Sítios ativos para RRO em Eletrocatalisadores M-N-C

As atividades eletrocatalíticas para a RRO de eletrocatalisadores do tipo M-N-C podem ser observadas em diversos trabalhos publicados, sendo relatados excelentes desempenhos em eletrólito ácido e alcalino. Entretanto, como mencionado, não está totalmente claro qual é o sítio ativo responsável pela adsorção de O_2 e quais são os parâmetros ou estruturas que governam a estabilidade global do eletrocatalisador [25,46,47]. Até o momento, o que é conhecido é que a atividade catalítica dos materiais depende fortemente da forma como os catalisadores são sintetizados o que gera diferentes estruturas dependendo dos precursores do metal e de carbono e nitrogênio utilizados. Em seus trabalhos, Ganesan e Singh [37,38], observaram o papel importante dos átomos de Fe como constituintes de sítios ativos, pois o metal retido na estrutura, permanece produzindo alta atividade para a RRO quando comparados a eletrocatalisadores essencialmente sintetizados sem a presença do metal. Ademais, notou-se que, apesar do C-N apresentar maior estabilidade, a atividade não é comparável com a obtida para o eletrocatalisador contendo átomos de Fe.

Outros trabalhos publicados [38,48–50] têm explorado os resultados de XPS (Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X) para fundamentar e correlacionar a estrutura e composição com alta atividade para se derivar o sítio ativo de materiais do tipo M-N-C e C-N. Consensualmente, os átomos de nitrogênio em carbono podem ser divididos em três tipos: N-grafítico, N-piridínico e N-pirrole. Entre as posições do nitrogênio dopado, N-piridínico está localizado na borda ligado por dois carbonos sp^2 ; o grupo N-grafítico possui dois elétrons $p\pi$; o átomo de N na estrutura pirrol, no anel de cinco lados, é termicamente instável e pode se converter em um átomo de nitrogênio grafítico dentro do plano do carbono grafítico quando submetido ao tratamento térmico a 800 °C [25]. Diversos trabalhos que avaliaram a atividade do C-N para a RRO relatam que a presença do grupo N-grafítico (pico em 401,5 eV) em maior quantidade em relação ao N-piridínico (pico em 399,1 eV) confere ao material uma maior atividade para RRO [51,52]. Isso ocorre porque os grupos N-piridínico e N-pirrole são vulneráveis à protonação em meio ácido e o nitrogênio mais estável está na forma quaternária, mais conhecida como nitrogênio grafítico [53]. De acordo com Artyshkova et al. [48], por cálculos de DFT (*Density functional Theory*) mostraram que,

nos macrociclos baseados em porfirinas (ligações do tipo C-N), predominam os grupos N-pirrole, N-piridínico, N-grafítico e aminas (Figura 1). Nos catalisadores Co-porfirina e Fe-bipiridina foram identificados picos referentes à ligação nitrogênio-metal (399,3 eV).

Figura 1: Representação do nitrogênio dopado no plano de carbono.

Fonte: Adaptação de Wu, G., et al, 2016, 87.

Duas técnicas de caracterização têm sido as mais úteis para a determinação das estruturas ativas para a RRO dos eletrocatalisadores formados por elementos abundantes: a espectroscopia de absorção de raios X (XAS, X-Ray Absorption Spectroscopy), principalmente na região de EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) [29,34,49], e a microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução (HRTEM – *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*), acoplada com análise de EDS (*Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*) e/ou de EELS (*Electron Energy-Loss Spectroscopy*). Mukerjee *et al* [29], por exemplo, utilizando EXAFS, avaliaram diferentes materiais baseados em Fe-N-C e concluíram que, independentemente do método empregado na síntese ou dos precursores utilizados, os sítios ativos são as espécies Fe-N₄ embutidas (embebidas) na matriz de carbono, e que nanopartículas de ferro encapsuladas não são ativas para RRO. Ainda mais impactante, Zelenay e co-autores [54] mostraram a correlação entre atividades eletrocatalíticas para a RRO e imagens de HRTEM, mostrando pela primeira vez, os sítios formados por átomos de ferro coordenados por nitrogênio, inseridos em matriz de carbono, como apresentado na Figura 2. Ademais, com a técnica de HRTEM, é possível, visualmente,

distinguir estruturas formadas por átomos individuais coordenados ou por nanopartículas metálicas, com mostrado em trabalhos da literatura [55,56].

Figura 2: (A) Imagem em HAADF-STEM (High-angle Annular Dark Field – Scanning Transmission Electron Microscopy) de átomos individuais de Fe (rotulados 1 e 2; na posição 3 com ausência de Fe) em uma “folha” de carbono com um átomo de espessura; (B) Arranjo do modelo teórico formado em estruturas FeN_4 , Carbono: cinza; Hidrogênio: branco, Nitrogênio: azul, Oxigênio: vermelho.

Fonte: Adaptação de Chung, H. T., et al, 2017, 483.

No entanto, ainda é pouco conhecido a respeito da influência de estruturas similares ou outras que se formam durante o processo de síntese dessa classe de eletrocatalisador. Por exemplo, em paralelo ao produto principal, M-N-C, durante a síntese, podem ser formados nitretos metálicos, nanopartículas de ferro, ou cobalto metálicos, encapsulados por carbono, ou mesmo nanopartículas de ferro ou cobalto encapsuladas por carbono dopado com nitrogênio. Para este último caso, os átomos de nitrogênio que dopam o carbono podem estar em contato ou interação com os metais, o que torna ainda mais difícil o discernimento das diferenças de atividade com as das espécies do tipo M-N-C. Assim, tornam-se necessários estudos adicionais para o avanço no entendimento e separação das atividades que cada tipo de estrutura apresenta.

1.3.3 Desenvolvimento de cátodos tolerantes a presença do combustível

Os eletrocatalisadores utilizados como cátodos em células a combustível devem desempenhar dois papéis importantes: primeiramente, é apresentar alta

atividade eletrocatalítica para a RRO e o outro é apresentar tolerância à eventual presença do combustível no compartimento do cátodo (nos casos das células com membrana, o combustível é transportado até o cátodo por difusão e indiretamente arrastado pela força eletro-osmótica que opera na água que hidrata os prótons). Para células sem membranas, que é o caso das células passivas de combustível direto / ar (*Direct Fuel Air-Breathing Fuel Cells, DFABFC*), que comumente utilizam metanol, etanol, íons formato, hidrazina ou íons borohidreto como combustíveis, e nas quais o eletrólito e o combustível ficam localizados no mesmo compartimento, o eletrocatalisador do cátodo deve ser seletivo para a RRO e não sofrer degradação de desempenho com a presença do combustível (detalhes deste tipo de célula eletroquímica estão apresentados na parte experimental deste trabalho).

Os eletrocatalisadores de Pt têm alta atividade para RRO, entretanto, como no estudo apresentado por Zignani et al [57], com eletrocatalisadores a base de platina, apresentaram reatividade pelo combustível (no caso, metanol) que atravessa a membrana e aproxima-se do cátodo. Os perfis das curvas de polarização apresentaram picos referentes à competição entre as reações de redução de oxigênio e a oxidação do CH_3OH . Apesar do catalisador PtNi/C ter apresentado maior tolerância a presença de metanol do que Pt comercial, ainda é necessário viabilizar materiais que sejam inertes a presença dos álcoois ou outros combustíveis usualmente utilizados em células passivas e, também, sem membranas. Testes realizados com nanotubos de carbono dopados com Fe em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para a RRO na presença de metanol mostraram que o eletrocatalisador é ativo para RRO e inerte frente à oxidação do metanol, mostrando total tolerância [53].

Pesquisas recentes indicaram que o uso de eletrólito líquido baseado em íons formato como combustível para as células é vantajoso. Dentre as vantagens relacionadas estão: (i) baixa toxicidade; (ii) não volatilidade a temperaturas abaixo de 100°C e; (iii) facilidade de transporte e armazenamento (estado sólido) [4,58,59,60]. No entanto, ainda faltam estudos direcionados para o entendimento dos fatores com governam a estabilidade e seletividade para a RRO de eletrocatalisadores para o cátodo das células de DFABFC.

2 OBJETIVOS

Com base no cenário exposto anteriormente, os objetivos deste trabalho foram:

(i) sintetizar, caracterizar e testar a atividade eletrocatalítica de eletrocatalisadores do tipo M-N-C, com M = Fe e Co) para a reação de redução de oxigênio para células a combustível que operam com íons formato em eletrólito alcalino; (ii) sintetizar materiais com estruturas similares aos que se formam paralelamente durante a síntese dos materiais M-N-C, tais como: nanopartículas de Fe e Co encapsuladas com e sem dopagem com nitrogênio, óxidos nanoestruturados de Fe e Co suportados em carbono e nitretos de Fe e Co; estes materiais servem como comparação com os materiais M-N-C (iii) investigar as atividades para a RRO em diferentes eletrólitos com pH alcalino e na presença de íons formato em solução e; (iv) estudar a estabilidade em operação em células a combustível unitárias de íons formato /ar com o melhor eletrocatalisador testado em meia-célula.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais e reagentes

Os eletrocatalisadores foram sintetizados por vias de impregnação seguidas por etapas de tratamento térmico com reações na interface gás-sólido em fornos com atmosfera e temperaturas controladas. Os reagentes nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), imidazol ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$), fenantrolina ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$), hidróxidos de potássio (KOH) e sódio (NaOH), ácido sulfúrico (H_2SO_4), formato de potássio (HCOOK), bicarbonato de potássio (KHCO_3), carbonato de potássio (K_2CO_3), carbonato de sódio (Na_2CO_3), fosfato dipotássico (K_2HPO_4), fosfato monopotássico (KH_2PO_4), dihidrogenofosfato (H_2PO_4), cloreto de paládio (PdCl_2), citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), borohidreto de sódio (NaBH_4), ácido hexacloroplatínico hexahidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foram adquiridos comercialmente da *Sigma-Aldrich*. Carbono Vulcan XC-72R foi comprado da *Cabot*.

3.2 Síntese dos eletrocatalisadores

Foram sintetizados eletrocatalisadores com as seguintes estruturas: nanoestruturas formadas por ferro e/ou cobalto coordenados por nitrogênio, inseridos em matrix de carbono (que é o foco central deste estudo), representados por Fe-N-C, Co-N-C e FeCo-N-C; óxidos de ferro e cobalto suportados sobre carbono, representados por FeCoO_x/C ; nitreto de ferro, representado por FeN_x ; nanopartículas de ferro e cobalto encapsuladas por carbono, representadas por FeCo@C e nanopartículas de Fe e Co encapsuladas por carbono dopado com nitrogênio (na “casca” que recobre as nanopartículas), representadas por FeCo@C-N.

Resumo explicativo dos materiais sintetizados:

- i) M-N-C (M=Fe e/ou Co) = precursores metálicos + imidazol + carbono $\rightarrow$ T.T (700°C, N_2) $\rightarrow$ T.A (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1});
- ii) FeCoO_x/C = precursores metálicos + carbono $\rightarrow$ T.T.(300 °C, ar);
- iii) FeN_x = óxido de ferro $\rightarrow$ T.T.(950 °C, NH_3);

- iv) $\text{FeCoC} = \text{precursores metálicos} + \text{carbono} \rightarrow \text{T.T (700}^\circ\text{C, N}_2\text{)}$;
- v) $\text{FeCo@C} = \text{precursores metálicos} + \text{carbono} \rightarrow \text{T.T(1050 }^\circ\text{C, Ar)}$
- vi) $\text{FeCo@C-N} = \text{FeCo@C} \rightarrow \text{T.T(950 }^\circ\text{C, NH}_3\text{)}$;
- vii) $\text{FeCo@C-N N}_2 \text{ 1050} = \text{precursores metálicos} + \text{carbono} \rightarrow \text{T.T(1050 }^\circ\text{C, N}_2\text{)}$;
- viii) $\text{FeCo@N-C NH}_3 = \text{precursores metálicos} + \text{carbono} \rightarrow \text{T.T(950 }^\circ\text{C, NH}_3\text{)}$;
- ix) $\text{N-C} = \text{carbono Vulcan} \rightarrow \text{T.T (700}^\circ\text{C, N}_2\text{)}$;
- x) $\text{C 1050 N}_2 = \text{carbono vulcan} \rightarrow \text{T.T (1050}^\circ\text{C, N}_2\text{)}$;
- xi) $\text{C 950 NH}_3 = \text{carbono vulcan} \rightarrow \text{T.T (950}^\circ\text{C, NH}_3\text{)}$.

3.2.1. Eletrocalisadores centrais: Fe-N-C, Co-N-C e FeCo-N-C

Fe-N-C, Co-N-C e FeCo-N-C foram sintetizados com 10 wt.% em metal (sendo 5% para cada metal no caso do bimetálico). Na síntese do Fe-N-C foram utilizados 289,2 mg do precursor de nitrato de ferro, do Co-N-C, 197,4 mg nitrato de cobalto e para o FeCo-N-C, 144,6 mg e 98,7 mg, dos precursores de Fe e Co, respectivamente. Na preparação de cada material, os precursores metálicos foram dissolvidos em 50 mL de etanol e, em seguida, adicionou-se 160 mg de imidazol e a solução foi mantida sob agitação magnética a 60 °C durante 1 h. Após este passo, adicionou-se 200 mg de carbono, levou-se a suspensão em agitação por ultrassom por 10 min e, na sequência, manteve-se a suspensão sob agitação magnética por 4 horas. Na etapa seguinte, o etanol foi evaporado a 70 °C em banho-maria e sob agitação, seguido por permanência em estufa a 80 °C por 24 h para a total evaporação do solvente e eventual resíduo de água. O pó resultante foi submetido à tratamento térmico a 700 °C em atmosfera de N₂, durante 10 h [58]. Em seguida, o pó resultante foi levado para tratamento em ácido sulfúrico a 0,5 mol L⁻¹, a 60 °C, e mantido sob agitação por 48 h, para a dissolução de nanopartículas (desprotegidas ou não total ou parcialmente encapsuladas) formadas por Fe e/ou Co, que eventualmente não foram incorporadas na estrutura de coordenação almejada. Na sequência, o pó foi filtrado e lavado várias vezes com água deionizada e colocado para secar a 80 °C na estufa. Exclusivamente para o material de FeCo-N-C, após a última etapa de síntese, fez-se um tratamento prolongado em ácido sulfúrico a 0,5 mol L⁻¹, a 60 °C, mantendo-o sob agitação por 1 semana ao invés de 48h, sendo este material representado por FeCo-N-C AT.

3.2.2. Eletrocatalisadores com estruturas correlatas (“brancos”): FeCoO_x/C , FeCo@C , $\text{Fe}_x\text{N/C}$, N-C e Carbono tratado

FeCoO_x/C - Para a síntese do óxido nanoestruturado de ferro e cobalto, representado por FeCoO_x/C , levou-se o eletrocatalisador de FeCo-N-C a tratamento térmico em atmosfera de O_2 a 300 °C por 3h.

FeN_x - O nitreto de ferro, foi obtido a partir do tratamento térmico em atmosfera ambiente de 400 mg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a 400 °C, em ar, durante 3h, para a preparação do óxido, posteriormente o material foi submetido ao tratamento térmico em atmosfera de NH_3 a 950 °C por ½ h. Para uma comparação mais significativa, como a maior parte dos materiais teve carbono Vulcan como fonte de carbono (e como suporte condutor).

FeCoC – Esse catalisador foi preparado seguido as mesmas etapas de impregnação e tratamento térmico citado na seção 3.2.1, exceto pela ausência de imidazol na composição.

FeCo@C - As nanopartículas metálicas de ferro e cobalto encapsuladas por carbono, foram sintetizadas com 10 wt. % (mássica), em relação à quantidade de carbono (5% para cada metal do bimetálico) partindo-se da impregnação de nitrato de ferro e de cobalto em pó de carbono Vulcan em suspensão de etanol (seguindo-se os mesmos passos iniciais da síntese dos materiais M-N-C , mas sem imidazol). O pó resultante foi submetido à tratamento térmico a 1050 °C em atmosfera de argônio por 1 h. Em seguida, o pó resultante foi levado para tratamento em ácido sulfúrico a 0,5 mol L^{-1} , a 60 °C, e mantido sob agitação por 48h, para a dissolução de nanopartículas que não foram totalmente encapsuladas por carbono. Após este passo, o pó foi filtrado e lavado várias vezes com água deionizada e colocado para secar a 80 °C na estufa.

FeCo@C-N - Com o objetivo de analisar o efeito da inserção de nitrogênio, o material de FeCo@C foi submetido à tratamento em atmosfera de NH_3 a 950 °C, por 30 min.

FeCo@C-N N_2 1050 e FeCo@N-C NH_3 – esses catalisadores foram preparados utilizando o mesmo procedimento do FeCo-N-C , entretanto sem a presença de imidazol e tratados em atmosfera de N_2 a 1050 °C e NH_3 a 950 °C, por 1h e 1/2h, respectivamente, em um único passo de pirólise, após a impregnação do carbono Vulcan com os nitratos dos metais.

N-C , C 1050 N_2 e C 950 NH_3 - Os materiais formados por carbono Vulcan

dopados com nitrogênio foram sintetizados utilizando três diferentes rotas: Na primeira rota, que resultou no material representado por N-C, o carbono foi impregnado por imidazol e levado à tratamento térmico em argônio a 700 °C por 10h. Na segunda rota, o carbono foi tratado em atmosfera de N₂ a 1050 °C, por 3h, e é representado por C 1050 N₂. Na terceira rota, o carbono foi tratado em atmosfera de NH₃ a 950 °C, por 1/2h, e é representado por C 950 NH₃.

3.2.3. Eletrocatalisador para o ânodo em medidas de célula unitária: PdPt/C

Como eletrocatalisadores do ânodo nos experimentos em célula unitária foram utilizadas nanopartículas de paládio e platina, suportadas em carbono Vulcan, PdPt/C, com 20 wt.% em carbono, e razão atômica de 4:1, Pd:Pt, com base nos resultados publicados anteriormente por Vielstich et al.[3,5]. Na síntese de 100 mg de catalisador, 26,66 mg de PdCl₂ e em 10,62 mg de H₂PtCl₆ 6H₂O, foram dissolvidos em água, na presença de 200 mg de citrato de sódio, Na₃C₆H₅O₇, previamente preparada (o Na₃C₆H₅O₇ foi utilizado como agente estabilizante, que impede ou limita o crescimento das nanopartículas). Uma solução de NaBH₄ 0,5 mol L⁻¹ + NaOH 0,1 mol L⁻¹ foi rapidamente adicionada, levando à redução dos íons metálicos e formando as nanopartículas em suspensão coloidal. Logo após a redução, uma suspensão de pó de carbono Vulcan, em uma mistura de água e isopropanol (3:1 em volume) foi adicionada ao recipiente de reação e mantida em agitação, em agitador magnético, por 24 h, para o ancoramento das nanopartículas no carbono. Em seguida, a suspensão foi filtrada a vácuo, lavada copiosamente e mantida em estufa a 80 °C por 24 h[61].

3.3 Caracterização dos eletrocatalisadores

As estruturas e/ou fases cristalinas dos eletrocatalisadores foram determinadas por Difractometria de Raios X (XRD, *X-Ray Diffraction*), utilizando-se um difratômetro RIGAKU modelo ULTIMA IV. Os difratogramas foram obtidos em temperatura ambiente, no modo de reflexão, com intervalo de varredura fixado entre 10 a 100° (em 2θ) e o tempo de varredura em 1,0°/min com o passo de 0,05 graus, utilizando-se um

comprimento de onda de 0,1539 nm ($K\alpha$ do Cu). As amostras foram analisadas utilizando as fichas cristalográficas padrões do programa EVA versão (Brucker). A composição dos eletrocatalisadores foi estimada por meio da técnica de energia dispersiva de Raios X (EDX, *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*) em um microscópio de varredura de elétrons LEO, 440 SEM-EDX (Leica-Zeiss, DSM-960) com microanalisador (Link Analytical QX 2000), tendo SiLi como detector, e usando um feixe de elétrons acelerado com 20 kV. As amostras foram preparadas como pastilhas de pó prensadas.

A área superficial específica das amostras de carbono Vulcan, N-C, Fe-N-C, Co-N-C e FeCo-N-C foram analisadas pelo método BET (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller), com base na Teoria de Adsorção de Multicamada, que consiste na determinação do volume de gás adsorvido fisicamente na superfície do sólido. As amostras foram analisadas em um equipamento AutoChem II 2920 (Micromeritics). As análises morfológicas foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) em um equipamento JEOL JEM 2100F (operando com uma voltagem de 200 kV), localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica do IQSC-USP (LME-IQSC). As amostras foram preparadas com a dispersão dos eletrocatalisadores em álcool isopropílico, utilizando banho ultrassônico, durante 10 minutos. Posteriormente, o material foi depositado sobre uma grade de cobre (3,0 mm de diâmetro e 300 mesh) recoberta por fibras de carbono. Após a deposição, o porta amostras contendo os materiais foram deixados em vácuo em um dessecador por 8 horas.

As espécies que fazem coordenação ou vizinhas aos átomos de ferro e cobalto no eletrocatalisador de FeCo-N-C, foram determinados por Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS), nas regiões de XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) e EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*). Os espectros foram obtidos nas bordas do Fe, 7112 eV, e do Co, 7709 eV. As medidas foram realizadas na linha de luz XAFS-2, do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas – SP. As amostras foram formadas por pastilhas aglutinadas com Teflon (5 wt%), obtidas por prensagem dos pós com 1,0 ton de pressão. O sinal de XANES e das oscilações de EXAFS foram analisados nos softwares *Athena* e *Artemis* as oscilações de EXAFS foram ajustadas através de procedimentos padrões, no espaço R usando peso K^2 para a transformada de Fourier [62].

3.4 Experimentos Eletroquímicos

3.4.1. Medidas de Atividade e Estabilidade em Meia-Célula

As medidas em meia-célula foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional, com três eletrodos. Uma placa de ouro e Ag/AgCl/Cl⁻ foram utilizados como contra eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. Um eletrodo de disco rotatório de carbono vítreo (0,196 cm²) foi utilizado como eletrodo de trabalho, sobre o qual foi depositada uma camada ultrafina (10 – 50 µm) do eletrocatalisador em investigação. As camadas dos eletrocatalisadores foram obtidas depositando-se alíquotas de 25 µL da suspensão do eletrocatalisador sobre o disco de carbono vítreo. As suspensões foram preparadas a partir da 5,0 mg do eletrocatalisador e 50 µL de uma solução de Nafion, a 5,0 wt. %, dispersos em 1 mL de isopropanol. Os eletrólitos utilizados nos experimentos foram: KOH, HCOOK e K₂CO₃ (ou com sódio ao invés de potássio), todos a 1,0 mol L⁻¹ (com exceção da mistura HCOOK e K₂CO₃, que será mencionado abaixo), sendo que todos foram preparados utilizando-se água ultrapura, obtida em um sistema Milli-Q (Millipore). Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados a 5,0 mV s⁻¹, com o eletrodo estático, com os eletrólitos saturados por argônio (Ar). Os experimentos para a RRO foram obtidos por meio de curvas de polarização em estado estacionário (aparente), a 5,0 mV s⁻¹, com os eletrólitos saturados por O₂. Todas as medidas foram conduzidas a 25 °C, sendo que todos os potenciais apresentados neste trabalho foram corrigidos pelo pH dos diferentes eletrólitos e apresentados *versus* o Eletrodo Reversível de Hidrogênio (ERH), e as medidas foram feitas utilizando-se um potenciostato modelo PGSTAT30, Metrohm – AUTOLAB.

Os estudos de estabilidade em meia-célula foram feitos utilizando-se um processo de degradação acelerada (PDA). O PDA foi feito por meio da ciclagem de potencial, entre 0,05 e 1,2 V, com medidas intercaladas em eletrólito alcalino (KOH 1,0 mol L⁻¹) e eletrólito ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹), sendo registrados as primeiras curvas da RRO em KOH 1,0 mol L⁻¹, antes da ciclagem em meio ácido). Foram feitos 10 ciclos em cada eletrólito, registrando-se o último, sendo que este procedimento foi repetido 5 vezes, obtendo-se 50 curvas de polarização de polarização em cada eletrólito. Testes mais severos de estabilidade foram conduzidos

por meio da ciclagem em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ entre 0,6 a 1,0 V com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e total de 2.000 ciclos [18], para averiguar a estabilidade dos materiais contra a dissolução dos átomos metálicos no eletrólito. Foram feitas medidas de EDX antes e depois dos procedimentos de ciclagem.

Os experimentos de RRO para avaliar a tolerância dos materiais foram realizados na presença de formato de sódio em diferentes concentrações, entre $0,001$ a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, adicionados ao eletrólito KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

3.4.2. Medidas de Atividade e Estabilidade em Célula Unitária

Testes de atividade e de estabilidade também foram conduzidos em célula a combustível unitária de formato / ar, cujo esquema ilustrativo encontra-se apresentado na Figura 3. O esquema mostra uma célula passiva de Íons Formato / Ar, com cátodo que utiliza um eletrodo de difusão de gás aberto ao ar (*Direct Formate Air-Breathing Fuel Cell*). A construção foi guiada pelas informações públicas por Vielstich *et al.*[3,5]. Nesta célula, o combustível e o eletrólito, preenchem o volume da célula, sendo que o ânodo fica com ambos os lados totalmente imersos e cátodo fica com um dos lados exposto ao ar e o outro lado, com a camada eletrocatalítica, imerso na solução.

Figura 3: (A) Esquema da célula a combustível passiva de Íons Formato / Ar utilizada neste trabalho. O cátodo utiliza um eletrodo de difusão de gás aberto ao ar (*Direct Formate Air-Breathing Fuel Cell*) e o combustível é transportado até a superfície do ânodo por difusão natural, (B) Representação da tela de níquel.

Fonte: Autoria própria.

O ânodo foi construído a partir de uma tela de níquel (18 mesh), na forma de disco ($17,34 \text{ cm}^2$), que tem o papel de coletor de corrente. Carbono Vulcan teflonado, preparado por meio da impregnação de uma suspensão de Teflon (5,0 wt.% em água + triton) em carbono (agitação seguida por evaporação do solvente), foi depositada em ambos os lados deste eletrodo por prensagem a $0,2 \text{ ton cm}^{-2}$. Em seguida, preparou-se uma suspensão contendo $5,0 \text{ mg / mL}$ do eletrocatalisador de PdPt/C em isopropanol, e contendo 5,0 wt. % de Teflon (em relação à massa total de eletrocatalisador). O total depositado no eletrodo de tela de níquel com Teflon utilizando-se um pincel), resultou em uma carga de metal (Pd+Pt) de $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$.

O cátodo foi formado por uma tela de níquel com o mesmo diâmetro e mesmo mesh, como coletor de corrente, em contato com um eletrodo de difusão de gás (EDG, *Gas Diffusion Electrode*). O EDG foi preparado aplicando-se o carbono teflonado em uma tecido de carbono (PWB-3, Stackpole) por meio do procedimento de filtração à vácuo, seguido por tratamento térmico a $280 \text{ }^\circ\text{C}$ em ar por 30 min para a decomposição do estabilizante (triton) e a $330 \text{ }^\circ\text{C}$ em ar por 30 min, para a sinterização do Teflon, formando microcanais no carbono (para o transporte do gás no EDG) [63]. A tela de níquel e o EDG foram somados por meio de prensagem a $0,2 \text{ ton cm}^{-2}$ com carbono teflonado entre estes dois componentes. O carbono teflonado tem o papel, neste caso, de unir estes dois componentes, uma vez que o carbono teflonado, durante a prensagem, invade os poros do EDG e os espaços da tela de níquel. O EDG foi preparado por meio da aplicação. Finalmente, preparou-se uma suspensão contendo $5,0 \text{ mg / mL}$ do eletrocatalisador de FeCo-N-C em isopropanol, e contendo 5,0 wt.% de Teflon (em relação à massa total de eletrocatalisador). Parte da massa dessa suspensão foi depositada no eletrodo de tela de níquel com o EDG, utilizando-se um pincel, mas agora resultando em uma carga de eletrocatalisador de $1,0 \text{ mg cm}^{-2}$.

Os testes em célula unitária foram conduzidos em três diferentes eletrólitos: KCOOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ + KOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, KCOOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ + K_2CO_3 $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e em KCOOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ (formato puro –já que este é um eletrólito; isso será discutido na próxima seção). Foram feitos experimentos potenciodinâmicos entre o potencial de circuito aberto $0,5 \text{ V}$ para avaliação de atividade e curvas de potência, e experimentos galvanostáticos ($3,0 \text{ mA cm}^{-2}$) para a avaliação da estabilidade em tempos curtos e longos de operação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos Eletrocatalisadores Sintetizados

Os eletrocatalisadores do foco central deste estudo e os eletrocatalisadores com estruturas correlatas (“brancos”) foram caracterizados por diferentes técnicas. A Figura 4 apresenta os espectros de XRD obtidos para os eletrocatalisadores de Fe-N-C, Co-N-C e FeCo-N-C. Os padrões obtidos para as três amostras apresentam-se semelhantes entre si e parecidos com o obtido para o carbono Vulcan, que apresenta dois picos, um em 25° e outro em 44° , e são oriundos da reflexão do plano (002) do carbono grafítico. No entanto, é possível notar uma pequena diferença em relação ao espectro do Vulcan, que é um pico agudo posicionado em 45° , que se sobrepõe à segunda “banda” de difração do carbono que ocorre centrada em 44° . Este pico é associado à existência de nanopartículas de Fe e Co metálicos, que se encontram encapsuladas por carbono, como será observado nas imagens de TEM.

Figura 4: Difratoogramas de Raios X obtidos para os eletrocatalisadores centrais de estudo: (A) Fe-N-C, Co-N-C e FeCo-N-C e; para os eletrocatalisadores sintetizados com estruturas correlatas, utilizados como “branco”, comparados com carbono Vulcan.

Fonte: Autoria própria

A formação de partículas metálicas encapsuladas é explicada por um processo de grafitização catalisada na presença de ferro metálico e/ou cobalto metálico em alta temperatura [30]. A inexistência de picos (ou pelo menos de picos intensos expressivos) nestes materiais reflete a ocorrência de estruturas amorfas ou que não difratam, como é o caso das estruturas com átomos de Fe e/ou Co coordenadas por nitrogênio, na matrix de carbono. A eventual presença de óxidos metálicos ou de nanopartículas parcialmente recobertas por carbono, após o primeiro passo de tratamento térmico em N_2 ou em Ar (pirólise), que produziriam picos no XRD, é eliminada após o tratamento ácido. Assim, restam somente as estruturas de coordenação, que são estáveis, inclusive em meio ácido, e as nanopartículas metálicas totalmente encapsuladas por carbono, que são as que difratam nas medidas de XRD. Este fato, neste mesmo tipo de material, foi também relatado por Mukerjee e co-autores [30].

A Figura 5 apresenta os espectros de XRD obtidos para os materiais utilizados como “branco” neste estudo. Nota-se que FeCo-N-C tratado em ar a 300 °C, formando o $FeCoO_x/C$, apresenta picos característicos da formação de um óxido misto de Fe_3O_4 e Co_3O_4 , cujos picos se sobrepõem. Já para o material de FeCo@C (nanopartículas encapsuladas), são aparentes os picos relacionados com a formação de Fe e Co metálicos, que se sobrepõem em aproximadamente 45°, acompanhado de picos satélites relativos à presença de carbeto de Fe e de Co. O espectro para o material Fe_xN mostra a formação de uma fase pura de nitreto de ferro, Fe_2N , mostrando que o método de síntese foi eficiente na nitretação. Para o material carbono dopado com nitrogênio, como esperado, não são notados picos de difração e o espectro é igual ao obtido para carbono Vulcan puro. Aqui, vale mencionar que os espectros de XRD para o material de FeCo@C, submetido ao tratamento em NH_3 (não mostrado neste trabalho), apresentou o mesmo perfil do material não tratado, uma vez que ocorre somente a inserção ou dopagem do carbono na superfície de carbono. Este aspecto também será discutido na seção que aborda o estudo das atividades para a RRO.

Figura 5: Difratomogramas de Raios X obtidos para os eletrocatalisadores FeCoO_x/C, FeCo@C, Fe_xN e N-C.

Fonte: Autoria própria

A Figura 6 apresenta as imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão dos materiais de Fe-N-C, Co-N-C e a Figura 7 mostra as imagens obtidas para FeCo-N-C e para este mesmo material, mas submetido ao tratamento ácido prolongado, FeCo-N-C AT. Nas imagens, é possível notar a presença de nanopartículas com o encapsulamento por camadas de carbono grafítico. No material de FeCo-N-C AT, nota-se que, mesmo com o tratamento ácido prolongado, ainda se tem a presença de nanopartículas encapsuladas, mostrando alta estabilidade produzida pelas camadas de carbono grafite uma vez que, de certa forma, estão protegidas contra a corrosão no ambiente protônico. Assim, a eventual presença de óxidos de ferro ou de cobalto ou nanopartículas não “protegidas” por carbono são totalmente removidas após o penúltimo passo da síntese, que envolve o tratamento em ácido. Como evidenciado pela caracterização por XRD, as nanopartículas remanescentes, encapsuladas por carbono, são formadas por ferro ou cobalto metálicos. No entanto, contrariando o que vem sendo discutido em trabalhos publicados [30,43,56], estas nanopartículas encapsuladas não possuem atividade eletrocatalítica para a RRO, conforme será discutido adiante.

Figura 6: Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão dos materiais de Fe N C e Co N C sintetizadas com passos de pirólise e tratamento em meio ácido, mostrando a presença de estruturas formadas por nanopartículas de Fe ou Co encapsuladas por carbono grafítico. Em destaque, estão mostradas as camadas de carbono, apontadas por setas.

Fonte: Autoria própria.

Figura 7: Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão dos materiais de FeCo-N-C e FeCo-N-C AT, sintetizadas com passos de pirólise e tratamento em meio ácido e, para o segundo caso, tratamento ácido prolongado. As setas apontam as camadas de carbono que protegem as nanopartículas contra corrosão.

Fonte: Autoria própria

O efeito do tratamento ácido após o primeiro passo de pirólise durante a síntese foi investigado por medidas de EDX, e os resultados estão apresentados na Tabela 1. A quantidades de Fe e Co, após a primeira pirólise e antes do tratamento ácido foram

de 5,0 e 4,6 % (em massa), enquanto que após o tratamento ácido e a segunda pirólise foram de 3,1 e 2,8. Assim, nota-se que a primeira pirólise produz a formação dos átomos individuais coordenados e a formação das nanopartículas encapsuladas e, então, protegidas. O tratamento ácido remove, por dissolução, parcialmente os átomos de Fe e Co, sendo que, ainda, grande parte dos átomos adicionados durante a síntese (10% de Fe+Co em massa) permanecem no material, formando estas duas estruturas mencionadas.

Tabela 1: Média percentual dos elementos investigados por EDX para o eletrocatalisador FeCo-N-C nas diferentes etapas da síntese: após a primeira pirólise e antes do tratamento ácido (antes) e após o tratamento ácido e após a segunda pirólise (depois).

Eletrocatalisador	Composição em Massa (wt. %)		
	Fe	Co	C
FeCo-N-C antes	5,0	4,6	90,4
FeCo-N-C depois	3,1	2,8	94,1

Fonte: Autoria própria

As imagens de MET, mostrando somente nanopartículas individuais, obtidas para os materiais de FeCo@C, FeCo@N-C N₂ 1050 e FeCo@N-C NH₃ 950, estão apresentadas na Figura 8. Para o material FeCo@C (Fig. 8(A)), nota-se que as nanopartículas são totalmente encapsuladas e com as camadas de carbono grafítico totalmente ligadas às nanopartículas (com “adesão” em toda a extensão da nanopartícula). Isso ocorre devido à compatibilidade do parâmetro de rede do metal ou o carbeto metálico com o carbono grafítico. Já para os materiais de FeCo@N-C N₂ 1050 e FeCo@N-C NH₃ 1050, como ocorre a inserção de nitrogênio carbono e nos átomos metálicos, (neste último em baixa extensão, como evidenciado por XRD), tem-se uma incompatibilidade de ligação entre o núcleo do metal (com nitreto provavelmente na superfície) e o carbono dopado com nitrogênio, promovendo, assim, o “descolamento” das camadas grafíticas das nanopartículas de ferro e cobalto (Figuras 8 (B) e (C)) [25,30,33,56,64]

Figura 8: Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão dos materiais de FeCo@C, FeCo@N-C N₂ 1050 e FeCo@N-C NH₃ 950, mostrando em detalhe as partículas individuais com encapsulamento por camadas de carbono grafítico com magnificações diferentes em (A) é o efeito do tratamento em alta temperatura (1050 °C, Ar), (B) em atmosfera inerte N₂ e (C) à 950 °C em NH₃.

Fonte: Autoria própria.

Utilizando-se como exemplo o material de FeCo-N-C (que é preparado com o passo de tratamento ácido), a combinação dos resultados de XRD (Fig. 4), EDX (Tab. 1) e TEM (Fig. 7B) mostra que 5,9% da massa do eletrocatalisador é de ferro e cobalto. O resultado de XRD mostra somente um pico pouco intenso de difração em aproximadamente 44° e a imagem de TEM mostra a presença de poucas nanopartículas. Isso indica que boa parte dos 5,9% da massa dos metais está presente em estruturas que não difratam com, por exemplo, as estruturas do tipo M-N-C. No entanto, as caracterizações apresentadas até o momento fornecem somente evidências indiretas sobre a possível presença de átomos de ferro ou cobalto coordenados por nitrogênio. Assim, este material foi caracterizado por medidas de XAS, sendo que os resultados obtidos estão apresentados na Figura 9. As medidas de XANES nas bordas do Fe e do Co, Figuras. 9(A) e (C), respectivamente, mostram que os espectros para FeCo-N-C possuem similaridades com os espectros de referência para Fe ou Co metálicos, mas com distinções nas magnitudes da pré-borda e da borda principal. No entanto, grandes diferenças são notadas após a região XANES e, assim, fez-se a análise do EXAFS. As Figuras 9(B) e (D) mostram a transformada de Fourier (FT) das oscilações EXAFS obtidas para os espectros na borda do Fe e do Co, respectivamente. A FT obtida para amostras de referência para Fe e Co metálicos foram incluídas para comparação. Nota-se que as FTs da amostra de FeCo-N-C, nas bordas do Fe e do Co possuem os mesmos picos das referências

centrados em aproximadamente 2,1 Å, relacionados com a coordenação Fe-Fe e Co-Co das nanopartículas existentes na amostra. Por outro lado, observa-se que um “ombro” centrado em 1,5 Å para as duas bordas de absorção, que são associados com a coordenação de Fe ou Co com átomos com melhor número atômico, como N ou O. Apesar deste ombro em 1,5 Å ter sua intensidade perturbada devido ao pico em 2,1 Å advindo da presença de nanopartículas metálicas, este fato é uma evidência da

Figura 9: Espectros de XANES (A e C) e Transformadas de Fourier das oscilações EXAFS (B e D), ponderadas com K^2 , nas bordas K do Fe e do Co. Os espectros de referência para óxidos de ferro e cobalto e para ferro e cobalto metálicos (folhas de Fe e Co) foram incluídos para comparação.

Fonte: Autoria própria.

formação da coordenação Fe-N ou Co-N no material de FeCo-N-C (observação: em amostras preparadas com agentes complexantes como fonte de nitrogênio, como a fenantrolina, o pico em 1,5 Å é maior do que o em 2,1 Å, uma vez que para este caso, não há a formação de nanopartículas [N. A. Galiote, F.E.R. Oliveira, F.H.B. Lima, Investigation of the Nitrogen Precursor on the Structure and Activity of M-N-C Catalysts for the Oxygen Reduction – não considerado neste presente trabalho]).

Os materiais do foco deste estudo foram caracterizados em relação às suas áreas superficiais. Observa-se que, embora com variação entre 5 e 10%, as áreas superficiais são determinadas essencialmente pela área do carbono Vulcan (~200 m²/g), que é a fonte de carbono e suporte para todos os materiais que estão apresentados na tabela. Embora seja provável que a utilização de pós de carbono com maiores áreas tenha um papel importante para o desenvolvimento de cátodos mais ativos para RRO, este tipo de estudo não fez parte dos objetivos do presente trabalho.

Tabela 2: Áreas superficiais obtidas por BET para os eletrocatalisadores formados por Fe-N-C, Co-N-C, FeCo-N-C comparadas com as áreas para carbono Vulcan e carbono dopado com nitrogênio, N-C.

Eletrocatalisador	Área (m²/g)
Fe-N-C	189
Co-N-C	211
FeCo-N-C	174
N-C	178
Carbono Vulcan	200

Fonte: Autoria própria

4.2 Investigação Inicial das Atividade Eletrocatalítica para a RRO

A Figura 10 apresenta a comparação entre as voltametrias cíclicas obtidas em KOH 1,0 mol L⁻¹ para os eletrocatalisadores de Fe-N-C, Co-N-C, FeCo-N-C e para carbono Vulcan tratado a 1050 °C em argônio, C 1050 Ar. Os voltamogramas mostram um comportamento capacitivo típico, sendo que as magnitudes de corrente são todas semelhantes. Isso é um reflexo das áreas superficiais, que são praticamente iguais para os materiais incluídos na tabela 2, conforme revelado pela caracterização por BET.

Para os eletrocatalisadores Fe-N-C e Co-N-C, observam-se “bandas” centradas em aproximadamente 0,85 V. Os testes utilizando diversos ciclos voltamétricos e o eletrodo rotatório mostram, no entanto, que estes processos que ocorrem em altos potenciais estão associados à demetalação (dissolução) e redeposição dos metais, uma vez que esses fenômenos não são aparentes quando o eletrodo está em rotação, promovendo transporte de massa no eletrólito (os íons que se dissolvem são expelidos para longe das vizinhanças do eletrodo e não sofrem redeposição). Este processo fica ainda mais evidente em eletrólito ácido (não mostrado aqui). Esta dissolução ou corrosão dos metais deve ocorrer somente para os metais que não estão totalmente coordenados ou encapsulados por carbono.

Figura 10: Voltamogramas cíclicos para os eletrocatalisadores de Fe-N-C, Co-N-C e FeCo-N-C obtidos em eletrólito de KOH 1,0 mol L⁻¹ e a 50 mV s⁻¹. O voltamograma para C 1050 Ar foi incluído para comparação.

Fonte: Autoria própria

A Figura 11 apresenta as curvas de polarização em estado estacionário para a RRO, a 1600 rpm, em eletrólito de KOH 1,0 mol L⁻¹ saturado com O₂, para os eletrocatalisadores Fe-N-C, Co-N-C e FeCo-N-C. As curvas para Pt/C e carbono Vulcan foram incluídas para comparação. Analisando-se as curvas, observa-se que o

eletrocatalisador de Co-N-C apresenta o maior potencial de início de reação (*onset*) e que Fe-N-C apresenta maior corrente limite, indicando maior número de elétrons envolvidos na RRO. Ademais, notoriamente, todos os materiais são mais ativos do que o carbono Vulcan que já possui atividade significativa em meio alcalino. Isso evidencia que a natureza do metal do eletrocatalisador tem influência direta na atividade eletrocatalítica para a RRO. Embora resultados diferentes sejam encontrados na literatura sobre qual o metal, Fe ou Co, é mais ativo para os eletrocatalisadores do tipo M-N-C, um aspecto importante deste resultado é a curva obtida para FeCo-N-C, que mostra um efeito sinérgico entre Fe e Co, resultando em um atividade e corrente limite maior do que Fe-N-C e Co-N-C, sendo o mesmo efeito por diferentes autores [39,65–67]. Além disso, o material de FeCo-N-C possui atividade próxima à da Pt/C, o que é um avanço surpreendente e importante para o desenvolvimento de cátodos para células que operam com eletrólito alcalino.

Figura 11: Curvas de polarização em estado estacionário para a RRO em Fe-N-C, Co-N-C, FeCo-N-C obtidas em eletrodo de disco rotatório em eletrólito de KOH 1,0 mol L⁻¹, saturado com O₂. 1600 rpm. Velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹ e velocidade de rotação de 1600 rpm. As curvas obtidas para carbono Vulcan e Pt/C foram incluídas para comparação.

Fonte: Autoria própria.

Com o objetivo de investigar a estabilidade dos materiais de Fe-N-C, Co-N-C e FeCo-N-C, foram realizados testes de degradação acelerada, por meio da ciclagem alternada em eletrólito alcalino ($\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$) e em eletrólito ácido ($\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$) saturados com O_2 , entre 0,1 e 1,0 V, conforme o procedimento descrito na parte experimental deste trabalho. A Figura 12 mostra a 1ª, a 2ª e a 50ª curvas da RRO em meio alcalino (os outros ciclos intermediários não estão mostrados para a melhorar a clareza da figura), para os materiais de Fe-N-C e Co-N-C. A primeira curva da RRO mostra maior atividade para a RRO para ambos os materiais. Observa-se, uma perda da atividade da primeira para a segunda curva devido à 1ª ciclagem em meio ácido. No entanto, entre a 2ª e a 50ª curvas, não há perda evidente de atividade, sendo este comportamento observado para todos os materiais testados. (Observação: aqui, vale mencionar que a ciclagem somente em eletrólito alcalino não levou à perda de atividade).

Foram realizadas análises de EDX dos eletrocatalisadores antes e após os testes de degradação acelerada, e os resultados estão apresentados na Tabela 2. Nota-se que, contrariamente ao que foi obtido no tratamento químico prolongado em meio ácido (feito para FeCo-N-C), a ciclagem de potencial em meio ácido parece ser mais drástica, ocorrendo um decréscimo significativo na quantidade de metal que compõe o eletrocatalisador. A perda de metal pode ser relacionada com: (i) a corrosão direta do metal pelos prótons do eletrólito; (ii) a protonação dos grupos de nitrogênio, desfazendo a coordenação com os metais (liberando os metais para a solução) ou; (iii) a corrosão da malha de carbono, fazendo com que estrutura M-N-C seja desfeita, destruindo os sítios ativos dos eletrocatalisadores. Um fato importante que deve ser destacado aqui, é que mesmo com uma perda significativa de metal, por exemplo, de 10 para 3% para o Fe-N-C, a atividade se mantém estável da 2ª até a 49ª curva para a RRO. Isso pode indicar que, possivelmente, a perda mensurada de metal ocorre durante a primeira ciclagem em eletrólito ácido. O fato das curvas da RRO entre a 2ª e a 49ª manterem-se com alta atividade, e próximas da primeira curva obtida, indica que a maior parte dos átomos metálicos que foi removida dos eletrocatalisadores era formada por metais em sítio inertes ou pouco ativos. Por outro lado, como a atividade decresceu do primeiro para o segundo ciclo, parte dos átomos metálicos altamente ativos também foi removida, o que indica que, embora ativos, possuíam estruturas instáveis. Como a maior parte da massa dos metais foi removida dos eletrocatalisadores, como indicado na Tabela 3, os metais remanescentes (< 5%) é

quem são responsáveis pelas altas atividades medidas após o processo de degradação acelerada.

Figura 12: Comparação entre as curvas de polarização dos catalisadores Fe-N-C e Co-N-C realizadas em KOH 1 mol L⁻¹, $\omega=1600$ rpm e velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹ antes e depois do processo de degradação acelerada.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 3: Média percentual em massa dos elementos investigados por EDX para os eletrocatalisadores M-N-C com e sem ciclagem de potencial em eletrólito de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

ELETROCATALISADORES	COMPOSIÇÃO EM MASSA (wt.%)		
	%Fe	%Co	%C
Fe-N-C	10,2	-	89,8
Fe-N-C (PDA)	3,0	-	97,0
Co-N-C	-	10,0	90,0
Co-N-C (PDA)	-	0,8	99,1
FeCo-N-C	5,0	4,6	90,4
FeCo-N-C (PDA)	1,2	1,2	97,6

Fonte: Autoria própria

4.3 Investigação da Natureza das Espécies que Governam a Atividade para a RRO

A Figura 13 apresenta as curvas obtidas para a RRO em KOH 1,0 mol L⁻¹ para os eletrocatalisadores de FeCo-N-C e FeCo-N-C na região de altos potenciais (0,6 a 1,0 V). Para comparação, foram incluídas as curvas obtidas para alguns dos materiais utilizados como “branco” e para Pt/C. A análise da figura revela que FeCo@C e Fe_xN não possuem atividade eletrocatalítica, uma vez que seus potenciais de início de reação são iguais ao do carbono Vulcan. Por outro lado, o N-C mostra um aumento do potencial de início da reação e, assim, evidência que a ligação entre nitrogênio e carbono forma um sítio ativo para a RRO. Para o FeCoO_x/C, há um forte aumento de atividade. Isso mostra que a ligação do ferro ou cobalto com o oxigênio tem papel importante, provavelmente na alta reatividade redox para a transferência de elétrons para o ORR. (Observação: o efeito do oxigênio não está dentro do foco deste estudo e, assim, não será discutido em detalhes). Como ponto mais importante desta figura, nota-se que o material que teve o imidazol adicionado como fonte de nitrogênio, durante a síntese, FeCo-N-C, possui a maior atividade eletrocatalítica, dando indícios de que o imidazol induz a formação de estruturas coordenadas M-N-C. Esta alta atividade do FeCo-N-C não tem influência da presença de estruturas altamente ativas, como as que possuem oxigênio como o FeCoO_x/C. Isso porque, após o tratamento ácido (FeCo-N-C AT), óxidos metálicos são totalmente dissolvidos e, assim, removidos da amostra e, mesmo assim, o material mantém sua alta atividade para a RRO.

Figura 13: Curvas de polarização em altos potenciais para a RRO dos eletrocatalisadores C 1050 Ar, FeN_x, FeCo@C, FeCoO_x/C, FeCo-N-C, FeCo-N-C AT e Pt/C em KOH 1 mol L⁻¹ saturado com O₂. Velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹ e velocidade de rotação do eletrodo de 1600 rpm.

Fonte: Autoria própria

Com o objetivo de fazer uma análise detalhada das características que governam a atividade eletrocatalítica para a RRO de eletrocatalisadores formados por ferro (ou cobalto), nitrogênio e carbono, foram feitas medidas de polarização para a RRO em uma sequência seguindo o aumento da complexidade estrutural de cada eletrocatalisador. As medidas foram também conduzidas em eletrólito de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, uma vez que carbono é, conhecidamente, não ativo em baixos valores de pH. As curvas para C 1050 Ar e FeCo-N-C, que foram os materiais menos e mais ativos nos dois eletrólitos, foram mantidas em todas as figuras como pontos de referência.

A Figura 14(A) mostra que, para ambos os eletrólitos, as nanopartículas encapsuladas (somente com metal e carbono em sua composição, FeCo@C) não são ativas para a RRO, possuindo o mesmo *onset* que carbono puro, C 1050 Ar. Como pode ser visto na Figura 14(B), quando o carbono puro é dopado utilizando-se o tratamento térmico em N₂ produzindo o C 1050 N₂, ou em NH₃, produzindo o C 950 NH₃, ou quando o FeCo@C é tratado em NH₃ (FeCo@C 1050 NH₃) ou, ainda, quando o carbono puro é sintetizados na presença de imidazol (N-C), há uma aumento de

atividade em relação ao carbono puro (C 1050 Ar), principalmente em eletrólito ácido. Na Figura 14(C), estão adicionadas as curvas da RRO obtidas nos materiais sintetizados com precursores dos metais, de carbono e com tratamento térmico em atmosfera de N_2 e NH_3 como fontes de nitrogênio (materiais representados por FeCo-N-C 1050 N_2 e FeCo@N-C 950 NH_3 , respectivamente). Nota-se, neste caso, um ganho considerável de atividade, principalmente para o material tratado em NH_3 , provavelmente devido à maior eficiência para a dopagem por N deste gás (mais reativo). Para a curva de FeCo-N-C (inclusão de imidazol como fonte de nitrogênio), visivelmente, tem-se o aumento mais significativo na atividade eletrocatalítica para a RRO dentre os materiais investigados, alcançando valores do potencial de meia-onda próximo do obtido para Pt/C.

Os resultados contidos nesta sequência de figuras ilustram um comportamento que ainda não está claramente descrito ou concluído na literatura: alta atividade eletrocatalítica para a RRO é alcançada somente em estruturas do tipo M-N-C. Esta conclusão, embora não tão surpreendente, uma vez que este sítio ativo mimetiza os citocromos C, que são “catalisadores” na cadeia respiratória, não é simples de ser delineada, pois a síntese deste tipo de estrutura resulta na formação paralela de estruturas similares. Nesta sequência de curvas apresentadas, foi possível montar uma sequência de atividades, com estruturas com ordem crescente de complexidade, que servem como “branco” para uma conclusão confiável. Neste cenário, portanto, fica evidente que nanopartículas encapsuladas não possuem atividade maior do que a do carbono Vulcan. Ademais, mesmo com a dopagem por nitrogênio nas camadas de carbono na “capa”, não se tem a formação de estruturas M-N-C em grande extensão. Mesmo na síntese utilizando tratamento em N_2 ou em NH_3 , como fonte de nitrogênio, desde o início da pirólise, não se tem a formação de estruturas coordenadas (pelo menos em alta extensão). A inclusão de uma molécula que é fonte de nitrogênio, como o imidazol, foi o único tipo de procedimento responsável resultar em altos potenciais de meia-onda para a RRO. (Aqui, deve-se destacar que, embora não considerado neste trabalho, estudos feitos no laboratório revelaram que a utilização de moléculas-fonte de nitrogênio que complexam os metais em solução, no início da síntese, como a fenantrolina, produzem eletrocatalisadores ainda mais ativos para a RRO).

Figura 14: Curvas de polarização em alto potenciais para a RRO em eletrólito de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e KOH 1 mol L^{-1} do FeCo-N-C e para os diversos “brancos” considerados, aqui, em ordem crescente de complexidade e de atividade. Para todos os casos: velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} e velocidade de rotação de 1600 rpm .

Fonte: Autoria própria.

4.4 Tolerância à presença de íons formato e estudo da ORR em diferentes eletrólitos

Como já mencionado, um dos desafios envolvendo o desenvolvimento de células a combustível é encontrar eletrocatalisadores para a RRO que sejam tolerantes ao combustível, devido à eventos de crossover ou para a utilização em células sem membranas [68]. A Figura 15 mostra as curvas da RRO em FeCo-N-C obtidas em KOH 1,0 mol L⁻¹ com adição deliberada de formato de sódio em diferentes concentrações (0,001 a 0,1 mol L⁻¹). Pode-se observar que as curvas de polarização apresentam praticamente o mesmo início de reação na ausência e na presença deste combustível, mesmo em concentração elevada. A Figura 16 apresenta a comparação das curvas da RRO obtidas em eletrólito de formato de sódio 1,0 mol L⁻¹ em Pt/C e em FeCo-N-C. Nota-se que, contrariamente ao comportamento de FeCo-N-C, Pt/C não apresenta seletividade para a RRO ou para a eletro-oxidação de formato, catalisando as duas reações em paralelo. Assim, além do custo inerentemente elevado, Pt/C não é viável para a aplicação em cátodos de células de formato direto. Por outro lado, FeCo-N-C é promissor, pois, além de ser formado por elementos

abundantes, é totalmente tolerante à presença de íons formato, mesmo em altas concentrações.

Figura 15: Curvas de polarização em estado estacionário para RRO de FeCo-N-C em eletrólito de KOH 1,0 mol L⁻¹ saturado com O₂ com diferentes concentrações de íons formato. Velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹ e velocidade de rotação de 1600 rpm.

Fonte: Autoria própria.

Figura 16: Comparação entre as curvas de polarização para RRO de FeCo-N-C e Pt/C em eletrólito de KCOOH 1,0 mol L⁻¹ saturado com O₂. Velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹ e velocidade de rotação de 1600 rpm.

Fonte: Autoria própria

4.5 Investigação da atividade eletrocatalítica do FeCo-N-C para a ORR em diferentes eletrólitos

A eletro-oxidação de íons formato produz CO₂ e, assim, como o eletrólito possui OH⁻, ter-se-á a formação de carbonato, com o consumo íons hidroxila. Assim, a operação continuada da célula levará à carbonatação do eletrólito e, em seguida, à sua bicarbonatação, seguindo as reações abaixo:

Esta desvantagem pode ser superada utilizando-se eletrólitos inicialmente formados por íons carbonato ao invés de íons hidroxila, uma vez que o produto de carbonatação, o HCO₃⁻, pode ser termicamente decomposto, seguindo o inverso reação (12) em temperaturas acima de 80 °C [8]

Assim, nesta etapa, investigou-se o efeito do eletrólito e do pH na atividade do FeCo-N-C para a RRO. A Figura 17 apresenta os perfis das curvas de polarização em estado estacionário para a RRO em diferentes eletrólitos. (Obs.: estão mostradas as curvas somente em potenciais altos uma vez que as correntes no domínio de controle difusional dependem fortemente da solubilidade do O_2 e da viscosidade de cada solução). Com a observação da figura, revela-se que o potencial de início da RRO aumenta com o aumento do pH: 5,5 ($KClO_4$), 7,2 (tampão fosfato), 7,5 ($KHCO_3$), 8,6 ($HCOOK$), 12 (K_2CO_3) e 14 (KOH). Embora que ainda não se tenha um consenso na literatura sobre a razão de tal forte dependência, é possível que a alta cinética em altos valores de pH tenha relação com a estabilização da primeira transferência de elétrons para o oxigênio adsorvido, formando O_2^- , promovendo uma reação de esfera externa, com cinética rápida [69]. Nota-se que a RRO em K_2CO_3 tem o potencial de meia-onda que mais se aproxima do encontrado em KOH , o que deve ser, portanto, relacionado seu pH resultante próximo de 12. Isso indica que a operação em eletrólito de carbonato pode ser, em princípio, possível, com a RRO com cinética rápida. Nos demais eletrólitos, como os que possuem pHs próximos de neutro, além de cinética lenta, com potencial de meia-onda baixo, o que levaria a uma baixa diferença de potencial da célula unitária, levariam a um gradiente de pH entre o cátodo e o ânodo, resultando numa queda de potencial de Nernst, assim como em dispositivos eletrólitos que operam em pH neutro [14].

Adições em pequenas quantidades de carbonato de potássio em formato de potássio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ já são suficientes para aumentar o potencial de meia-onda da RRO em FeCo-N-C. Isso pode ser observado nos resultados apresentados na Figura. 18, onde pode ser notado que o potencial de meia-onda sobre para um valor igual ao obtido em KOH . Este fato é surpreendente, uma vez que era esperado somente um aumento no valor do potencial, mas não igual ao obtido em KOH . Isso deve estar associado com a maior solubilidade do O_2 em na mistura $KCOOH 1,0 \text{ mol L}^{-1} + K_2CO_3 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ do que em $K_2CO_3 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e do que em $KOH 1,0 \text{ mol L}^{-1}$

Figura 17: Curvas de polarização em altos potenciais para a RRO do FeCo-N-C em diferentes eletrólitos com variação do pH. Em ordem crescente: 5,5 (KClO_4), 7,2 (tampão fosfato), 7,5 (KHCO_3), 8,6 (HCOOK), 12 (K_2CO_3) e 14 (KOH).

Fonte: Autoria própria

Figura 18: Curvas de polarização para RRO do FeCo-N-C em HCOOK , mostrando o efeito da adição de K_2CO_3 . A curva obtida em $\text{KOH } 1.0 \text{ mol L}^{-1}$ foi incluída para comparação.

Fonte: Autoria própria

4.6 Eletro-oxidação de íons formato em diferentes eletrólitos

Considerando-se que os estudos em célula unitária seriam conduzidos em diferentes eletrólitos, esta parte do trabalho foi associada à investigação da eletro-oxidação de íons formato em diferentes eletrólitos. Paládio apresenta alta atividade eletrocatalítica para a oxidação de íons formato [8] e, assim, utilizou-se um fio de Pd com área bem definida (0,5 mm de espessura e 1 cm de comprimento). Na Figura 19(A), estudou-se o efeito da concentração de OH^- , mantendo-se a força iônica constante. Nota-se que a alta concentração de OH^- resulta em baixo valor de início de reação (ou de potencial de pico), mas com baixa corrente de pico. Com menor concentração de OH^- (pH 13), observa-se um aumento do potencial de início da reação, mas, por outro lado, resultou em maior corrente de pico. A Figura 19(B) mostra o efeito da utilização de diferentes eletrólitos. As curvas mostram que a utilização de K_2CO_3 tem o mesmo efeito da mistura KOH 0,1 mol L^{-1} + 0,9 mol L^{-1} de Na_2SO_4 , onde o menor valor de pH produz maior valor de início de reação, mas maiores correntes de pico. Por outro lado, a utilização de eletrólitos com pH próximo do neutro, como o KCOOH puro ou o K_2SO_4 , resultam em menores valores de início de reação e, ademais, maiores correntes de pico.

Estes resultados são explicados pelos fatores que governam a cinética da eletro-oxidação de íons formato, como descrito por Feliu e co-autores [10]. A corrente faradaica de eletro-oxidação de ácido fórmico/íons formato aumenta e atinge seu máximo quando o pH do eletrólito tem o mesmo valor do pKa do ácido fórmico, que é de 3,7, pois ocorre a dissociação para íons formato, que é oxidado mais facilmente. Acima de 3,7, a cinética de reação mantém-se constante até pH próximo de 10, quando decresce devido, provavelmente, à competição com a descarga de OH^- do eletrólito. Este fato explica a maior atividade eletrocatalítica encontrada no eletrólito com pH de 5,5 (K_2SO_4) em relação aos outros eletrólitos que têm pH mais elevados, que estão próximos do limite superior (pH 10) de atividade; 8,6 para formato de sódio puro, 13 para a mistura de hidróxido de sódio e sulfato de potássio e 14 para hidróxido de potássio. Portanto, para o ânodo, a operação da célula seria interessante em pH neutro. No entanto, como discutido, o desempenho em eletrólito neutro resulta na construção de gradiente de pH e, assim, queda de potencial de Nernst. A operação do ânodo em K_2CO_3 não é melhor de em neutro em termos de cinética de reação, mas é melhor do que a operação com KOH . Ademais, tem vantagens relacionadas com a

rejeição do CO_2 , que o produto da eletro-oxidação do formato, como foi discutido na seção 4,5.

Figura 19: Curvas de voltametria cíclica para a eletro-oxidação de íons formato em diferentes eletrólitos com diferentes pHs, conforme indicado no *inset* da figura, em eletrodo formado por um fio de Pd. Velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

4.6.1 Atividade e estabilidade em célula unitária

A última etapa deste trabalho refere-se ao estudo do eletrocatalisador de FeCo-N-C como eletrocatalisador do cátodo em células a combustível de formato direto com diferentes eletrólitos (Pd-Pt/C 4:1 foi utilizado como ânodo). A Figura 20(A) mostra os resultados de polarização potenciodinâmica em três diferentes eletrólitos. As curvas indicam desempenho seguindo a ordem: $\text{KCOOH} < \text{K}_2\text{CO}_3 < \text{KOH}$; ou seja, a mesma ordem de atividade para a RRO nestes eletrólitos em meia-célula. As magnitudes de densidade de potência de 2,0, 10,5 e de 15,5, respectivamente, seguindo a proporcionalidade das diferenças entre os pH dos eletrólitos. No entanto, para o eletrólito de íons formato puro, nota-se um decréscimo acentuado de potencial (ou de corrente), o que um resultado da variação do potencial de Nernst, devido ao gradiente de pH que se estabelece em eletrólitos com pH próximos de neutro. A Figura 20(B) mostra o comportamento das curvas galvanostáticas obtidas a $3,0 \text{ mA cm}^{-2}$ nos três diferentes eletrólitos. Observa-se alta estabilidade para a curva obtida em KOH, seguido por K_2CO_3 e por KCOOH, respectivamente. Também neste caso, é possível que a maior instabilidade para o KCOOH puro seja devido ao gradiente de pH que se estabelece nas vizinhas dos eletrodos (ácido no ânodo e alcalino no cátodo). Em KOH, OH^- é formado no cátodo e esta é a espécie que entra na reação de eletro-oxidação formato no ânodo.

A alta estabilidade pode ser obtida também em eletrólito formado por K_2CO_3 , mas em menores valores de corrente. Ademais, mesmo com sódio ao invés de potássio, é possível a operação com alta estabilidade. A Figura 21 mostra o resultado de medida galvanostática a $0,3 \text{ mA cm}^{-2}$ com eletrólito formado por $\text{NaCOOH } 2,0 \text{ mol L}^{-1} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ } 2,0 \text{ mol L}^{-1}$. Nota-se alta estabilidade de operação por 120 h, o que indica que tanto o eletrocatalisador do cátodo como o do ânodo não sofrem nenhum tipo de desativação ou perda de atividade. Portanto, estes resultados mostram que as células a combustível de formato direto, com cátodos de ar, operando com difusão natural de combustível e, principalmente, as que têm cátodos com eletrocatalisadores formados por elementos abundantes, podem ser uma alternativa viável como conversores de energia. Para este cenário, seriam interessantes para aplicações como geradores de energia em locais remotos ou em sistemas de backup de energia em locais onde a energia elétrica é exigida de forma confiável e ininterrupta, como hospitais, laboratório e datacenters. Por último, vale mencionar que, além da

possibilidade da utilização de cátodos com eletrocatalisadores formados exclusivamente por elementos abundantes, este tipo de célula permite o armazenamento do combustível + eletrólito na forma de pó como, por exemplo, a mistura de formato de potássio com carbonato de potássio, que tem vantagens relacionadas com a segurança e transporte.

Figura 20: (a) Curvas de polarização (com ordenada à esquerda) e de densidade de potência (ordenada à direita) para a célula unitária obtidas em diferentes eletrólitos, conforme indicado no *inset* da figura; (b) Cronopotenciometrias obtidas a $3,0 \text{ mA cm}^{-2}$ para o FeCo-N-C nas diferentes condições de operação. Cátodo: FeCo-N-C; Ânodo: Pd-Pt/C 4:1.

Fonte: Autoria própria

Figura 21: Curvas de corrente em função do tempo para a oxidação eletroquímica do formato de sódio 2,0 mol L⁻¹, utilizando Pd-Pt/C e FeCo-N-C como ânodo e cátodo, respectivamente.

Fonte: Autoria própria

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que nanopartículas de liga de Fe e Co, encapsuladas por camadas de carbono grafítico, e nitretos metálicos nanoestruturados, suportados em carbono, (caracterizados por TEM e XRD) não apresentam atividades eletrocatalíticas superiores ao carbono puro (Vulcan amorfo ou grafítico). Carbono dopado com nitrogênio (N-C) mostrou um aumento no potencial de meia-onda, evidenciando um influente papel do nitrogênio na eletrocatalise da ORR, mas com alto sobrepotencial. A inserção de oxigênio via tratamento térmico em ar, formando óxidos de FeCo nanoestruturados, suportados por carbono, produziu, como esperado, um aumento considerável na atividade, mostrando que a ligação do ferro ou cobalto com o oxigênio tem papel importante, provavelmente à alta reatividade redox para a transferência de elétrons para o ORR. A adição de um precursor de nitrogênio durante a síntese (imidazol) resultou na formação de estruturas formadas por átomos de ferro e cobalto, coordenados por nitrogênio, inseridos em uma matriz de carbono, como revelado pela EXAFS, mostrou que as estruturas M-N-C têm papel decisivo na atividade eletrocatalítica para a ORR (aproximando-se da Pt/C) e, também, mostrou alta tolerância à presença de íons formato. Experimentos em células a combustível unitárias, com difusão natural de formato e com cátodo aberto ao ar, com eletrodo de difusão de gás, mostraram densidades de potência de 15,5 e 10,5 mW cm⁻² com eletrólitos à base de hidróxido e carbonato de potássio, respectivamente, e com estabilidade de operação maior que 120 h a 0,3 mA cm⁻². Portanto, os resultados deste trabalho mostram o papel decisivo de estruturas M-N-C (coordenadas) na alta atividade para a ORR, em altos potenciais, excluindo-se atividades atribuídas a nanoestruturas de nitretos metálicos e nanopartículas metálicas encapsuladas, incluindo as dopadas por nitrogênio na superfície. Portanto, este estudo mostra que as células a combustível de formato direto podem ser uma alternativa viável como conversores de energia para aplicações em sistemas de *backup* de energia em locais onde a energia elétrica é exigida de forma confiável e ininterrupta, como hospitais, laboratório e *datacenters*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 GHONIEM, A.F. Needs, resources and climate change: Clean and efficient conversion technologies. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, p. 15–51, 2011.
- 2 TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L.G.R.A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova**, v. 28, p. 664–669, 2005.
- 3 TABERNER, P.; HEITBAUM, J.; VIELSTICH, W. The influence of the electrolyte composition on the formate oxidation in alkaline formate-air fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 21, p. 439–440, 1976.
- 4 JIANG, J.; WIECKOWSKI, A. Prospective direct formate fuel cell. **Electrochemistry Communications**, v. 18, p. 41–43, 2012.
- 5 SCHMIDT, H.; VIELSTICH, W. Einfluß von edelmetall-mischkatalysatoren auf die anodische oxydation von methanol und formiat. **Zeitschrift für Analytische Chemie**, v. 224, p. 84–93, 1966.
- 6 SANDSTEDE, G.; CAIRNS, E. J.; BAGOTSKY, V. S.; WIESENER, K. History of low temperature fuel cells. VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. (Ed.); **Handbook of fuel cells**. Chichester: John Wiley, 2003. p. 145–218.
- 7 BEDEN, B.; LAMY, C.; LEGER, J. M. Electrocatalytic activity of noble metals for the oxidation of formate in neutral medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 101, p. 127–131, 1979.
- 8 NISHIMURA, K.; MACHIDA, K-I.; ENYO, M. Electrooxidation of formate and formaldehyde on electrodes of alloys between Pd and Group IB metals in alkaline media: Part II. The possibility of complete oxidation of formaldehyde in weak alkali. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 251, p. 117–125, 1988.
- 9 JOHN, J.; WANG, H.; RUS, E. D.; ABRUÑA, H. D. Mechanistic studies of formate oxidation on platinum in alkaline medium. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 5810–5820, 2012.
- 10 PERALES-RODON, J. V.; BRIMAUD, S.; SOLLA-GULLÓN, J.; HERRERO, H.; BEHM, J. R.; FELIU, J.M. Further insights into the formic acid oxidation mechanism on platinum: pH and anion adsorption effects. **Electrochimica Acta**, v. 180, p. 479–485, 2015.
- 11 JIYONG, J.; UCHIDA, T.; CUESTA, A.; KOPER, M. T. M.; OSAWA, M. Importance of acid-base equilibrium in electrocatalytic oxidation of formic acid on platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 27, p. 9991–9994, 2013.

- 12 ADZIC, R. R.; HOFMAN, M. I.; DRAZIC, D.M. Oxidation of formates on a platinum electrode in neutral solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 110, p. 361–368, 1980.
- 13 ZENG, L.; TANG, Z. K.; ZHAO, T.S. A high-performance alkaline exchange membrane direct formate fuel cell. **Applied Energy**, v. 115, p. 405–410, 2014.
- 14 SINGH, M. R.; PAPADANTONAKIS, K.; XIANG, C.; LEWIS, N. S. An electrochemical engineering assessment of the operational conditions and constraints for solar-driven water-splitting systems at near-neutral pH. **Energy & Environmental Science**, v. 8, p. 2760–2767, 2015.
- 15 YEAGER, E. Electrocatalysts for O₂ reduction. **Electrochimica Acta**, v. 29, n. 11, p. 1527–1537, 1984.
- 16 RASCIO, D. C.; DE SOUZA, R. F. B.; NETO-TEIXEIRA, E.; SUFFREDINI, H. B.; SANTOS, M. C.; CALEGARO, M.L. Reaproveitamento de óxidos de manganês de pilhas descartadas para eletrocatalise da reação de redução de oxigênio em meio básico. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 730–733, 2010.
- 17 KORDESCH, K.; SIMADER, G. **Fuel cells and their applications**. New York: Wiley, 2000. 375p.
- 18 MERZOUGUI, B.; SWATHIRAJAN, S. Rotating disk electrode investigations of fuel cell catalyst degradation due to potential cycling in acid electrolyte. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 153, n. 12, p. 2220–2226, 2006.
- 19 CANTANE, D. A.; OLIVEIRA, F. E. R.; SANTOS, S. F.; LIMA, F. H. B. Synthesis of Pt-based hollow nanoparticles using carbon-supported Co@Pt and Ni@Pt core-shell structures as templates: Electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 136–137, p. 351–360, 2013.
- 20 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.
- 21 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, n. 11, p. 2171–2174, 2015.
- 22 GUPTA, S.; TRYK, D.; BAE, I.; ALDRED, W.; YEAGER, E. Heat-treated polyacrylonitrile-based catalysts for oxygen electroreduction. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 19, p. 19–27, 1989.
- 23 JASINSKI, R. A new fuel cell cathode catalyst. **Nature**, v. 201, p. 1212–1213, 1964.
- 24 BEZERRA, C. W. B.; ZHANG, L.; LEE, K.; LIU, H.; MARQUES, E. P.; WANG, H.; ZHANG, J. A review of Fe-N/C and Co-N/C catalysts for the oxygen reduction reaction. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 4937–4951, 2008.

- 25 WU, G.; SANTANDREU, A.; KELOGG, W.; GUPTA, S.; OGOKE, O.; ZHANG, H.; WANG, H. L.; DAI, L. Carbon nanocomposite catalysts for oxygen reduction and evolution reactions: From nitrogen doping to transition-metal addition. **Nano Energy**, v. 29, p. 83–110, 2016.
- 26 CHEN, Z.; HIGGINS, D.; YU, A.; ZHANG, L.; ZHANG, J. A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells. **Energy & Environmental Science**, v. 4, p. 3167-3192, 2011.
- 27 GOFF, A.; ARTERO, V.; JOUSSELME, B.; TRAN, P. D.; GUILLET, N. G.; MÉTAYÉ, R.; FIHRI, A.; PALACIN, S.; FONTECAVE, M. From hydrogenases to noble metal-free catalytic nanomaterials for H₂ production and uptake. **Science**, v. 326, p. 1384–1387, 2009.
- 28 WIESENER, K.; OHMS, D.; NEUMANN, V.; FRANKE, R. N₄ macrocycles as electrocatalysts for the cathodic reduction of oxygen. **Materials Chemistry and Physics**, v. 22, n. 3–4, p. 457–475, 1989.
- 29 JIA, Q.; RAMASWAMY, N.; TYLUS, U.; STRICKLAND, K.; LI, J.; SEROV, A.; ARTYUSHKOVA, K.; ATANASSOV, P.; ANIBAL, J.; GUMECI, C.; BARTON, S. C.; SOUGRATI, M. T.; JAOUEN, F.; HALEVI, B.; MUKERJEE, S. Spectroscopic insights into the nature of active sites in iron–nitrogen–carbon electrocatalysts for oxygen reduction in acid. **Nano Energy**, v. 29, p. 65–82, 2016.
- 30 STRICKLAND, K.; MINER, E.; JIA, Q.; TYLUS, U.; RAMASWAMY, N.; LIANG, W.; SOUGRATI, M-T.; JAOUEN, F.; MUKERJEE, S. Highly active oxygen reduction non-platinum group metal electrocatalyst without direct metal–nitrogen coordination. **Nature Communications**, v. 8343, p. 1-8, 2015.
- 31 SUN, T.; JIANG, Y.; WU, Q.; DU, Q.; ZHANG, Z.; YANG, L.; WANG, X.; HU, Z. Is iron nitride or carbide highly active for oxygen reduction reaction in acidic medium? **Catalysis Science & Technology**, v. 7, p. 51–55, 2017.
- 32 CHUNG, H. T.; WON, J. H.; ZELENAY, P. Active and stable carbon nanotube/nanoparticle composite electrocatalyst for oxygen reduction. **Nature Communications**, v. 2944, p. 1-5, 2013.
- 33 WU, G.; NELSON, M.; MA, S.; MENG, H.; CUI, G.; SHEN, P. K. Synthesis of nitrogen-doped onion-like carbon and its use in carbon-based CoFe binary non-precious-metal catalysts for oxygen-reduction. **Carbon**, v. 49, p. 3972–3982, 2011.
- 34 LIU, S-H.; WU, J-R.; PAN, C-J.; HWANG, B.-J. Synthesis and characterization of carbon incorporated Fe–N/carbons for methanol-tolerant oxygen reduction reaction of polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 250, p. 279–285, 2014.
- 35 ZHAO, A.; MASA, J.; MUHLER, M.; SCHUMANN, W.; XIA, W. N-doped carbon synthesized from N-containing polymers as metal-free catalysts for the oxygen reduction under alkaline conditions. **Electrochimica Acta**, v. 98, p. 139–145, 2013.

- 36 JIANG, W. J.; GU, L.; ZHANG, Y.; HU, J. Q.; WEI, ZI.; WAN, L. J. Understanding the high activity of Fe-N-C electrocatalysts in oxygen reduction: Fe/Fe₃C nanoparticles boost the activity of Fe-N_x. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 10, p. 3570–3578, 2016.
- 37 GANESAN, S.; LEONARD, N.; BARTON, S. C. Impact of transition metal on nitrogen retention and activity of iron–nitrogen–carbon oxygen reduction catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 4576, 2014.
- 38 SINGH, D.; TIAN, J.; MANTANI, K.; KING, J.; MILLER, J. T.; OZKAN, U. S. A comparison of N-containing carbon nanostructures (CN_x) and N-coordinated iron-carbon catalysts (FeNC) for the oxygen reduction reaction in acidic media. **Journal of Catalysis**, v. 317, p. 30–43, 2014.
- 39 WU, G.; MORE, K. L.; JOHNSTON, C. M.; ZELENAY, P. High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt. **Science**, v. 332, p. 443–447, 2011.
- 40 MA, Y.; ZHANG, H.; ZHONG, H.; XU, T.; JIN, H.; TANG, Y.; XU, Z. Cobalt based non-precious electrocatalysts for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 7945–7950, 2010.
- 41 CHOI, C. H.; BALDIZZONE, C.; GROTE, J-P.; SCHPPERT, A. K.; JAOUEN, F.; MAYRHOFFER, K. J. J. Stability of Fe-N-C catalysts in acidic medium studied by operando spectroscopy. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 54, n. 43, p. 12753–12757, 2015.
- 42 YANG, L.; LAROUCHE, N.; CHENITZ, R.; ZHANG, G.; LEFÈVRE, M., DODELET, J. P. Activity, performance, and durability for the reduction of oxygen in PEM fuel cells, of Fe/N/C electrocatalysts obtained from the pyrolysis of metal-organic-framework and iron porphyrin precursors. **Electrochimica Acta**, v. 159, p. 184–197, 2015.
- 43 VARNEL, J. A.; TSE, E. C. M.; SCHULZ, C. E.; FISTER, T. T.; HAASCH, R. T.; TIMOSHENKO, J.; FRENKEL, A. I.; GEWIRTH, A. A. Identification of carbon-encapsulated iron nanoparticles as active species in non-precious metal oxygen reduction catalysts. **Nature Communications**, v. 7, p. 12582, 2016.
- 44 FERRANDON, M.; KROPF, J. A.; MYERS, D. J.; KRAMM, U.; ARTYUSKOVA, K.; BOGDANOFF, P.; WU, G.; JOHNSTON, C. M.; ZELENAY, P. Multitechnique characterization of a polyaniline – iron – carbon oxygen reduction catalyst. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 16001–16013, 2012.
- 45 LI, J.; GHOSHAL, S.; LIANG, W.; SOUGRATI, M-T.; JAOUEN, F.; HALEVI, B.; MCKINNEY, S.; MCCOOL, G.; MA, C.; YUANN, X.; MA, Z-F.; MUKERJEE, S.; JIA, Q. Structural and mechanistic basis for the high activity of Fe–N–C catalysts toward oxygen reduction. **Energy & Environmental Science**, v. 7, p. 2418–2432, 2016.
- 46 SUN, T.; JIANG, Y.; WU, Q.; DU, Q.; ZHANG, Z.; YANG, L.; WANG, X.; HU, Z. Is iron nitride or carbide highly active for oxygen reduction reaction in acidic medium? **Catalysis Science & Technology**, v. 7, n. 1, p. 51–55, 2017.

- 47 GUO, D.; SHIBUYA, R.; AKIBA, C.; SAJI, S.; KONDO, T.; NAKAMURA, J. Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts. **Science**, v. 351, n. 6271, p. 361–365, 2016.
- 48 ARTYUSHKOVA, K.; KIEFER, B.; HAVELI, B.; KNOP-GER ICKE, A.; SCHLOGL, R.; ATANASSOV, P. Density functional theory calculations of XPS binding energy shift for nitrogen-containing graphene-like structures. **Chemical Communications**, v. 49, p. 2539-2541, 2013.
- 49 LIU, S-H.; WU, J.-R. Influence of nitrogen and iron precursors on the synthesis of FeNx/carbons electrocatalysts toward oxygen reduction reaction in acid solution. **Electrochimica Acta**, v. 135, p. 147–153, 2014.
- 50 VIDELA, A. H. A. M.; OSMIERI, L.; ARMANDI, M.; SPECCHIA, S. Varying the morphology of Fe-N-C electrocatalysts by templating iron phthalocyanine precursor with different porous SiO₂ to promote the oxygen reduction reaction. **Electrochimica Acta**, v. 177, p. 43–50, 2015.
- 51 LUO, Z.; LIM, S.; TIAN, Z.; SHANG, J.; LAI, L.; MACDONALD, B.; FU, C.; SHEN, Z.; YU, T.; LIN, J. Pyridinic N doped graphene: synthesis, electronic structure, and electrocatalytic property. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 22, p. 8038, 2011.
- 52 GONG, K.; DU, F.; XIA, Z.; DURSTOCK, M.; DAI, L. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. **Science**, v. 323, n. 5915, p. 760–764, 2009.
- 53 MERZOUGUI, B.; HACHIMI, A.; AKINPELU, A.; BUKOLA, S.; SHAO, M. A Pt-free catalyst for oxygen reduction reaction based on Fe-N multiwalled carbon nanotube composites. **Electrochimica Acta**, v. 107, p. 126–132, 2013.
- 54 CHUNG, H. T.; CULLEN, D. A.; HIGGINS, D.; SNEED, B. T.; HOLBY, E. F.; MORE, K. L.; ZELENAY, P. Direct atomic-level insight into the active sites of a high-performance PGM-free ORR catalyst. **Science**, v. 357, p. 479–484, 2017.
- 55 YAN, X.; LIU, K.; TUO, W.; YOU, Y.; LIU, J.; WANG, P.; PAN, X.; WANG, G.; LUO, J.; ZHU, J. Atomic interpretation of high activity on transition metal and nitrogen-doped carbon nanofibers for catalyzing oxygen reduction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 7, p. 3336–3345, 2017.
- 56 NOH, S. H.; KANG, J.; OKAJIMA, T.; HAN, B.; OHSAKA, T.; SEO, M.-H. Towards a comprehensive understanding of FeCo coated with N-doped carbon as a stable bi-functional catalyst in acidic media. **NPG Asia Materials**, v. 8, p. 1-10, 2016.
- 57 ZIGNANI, S. C.; BAGLIO, V.; SEBASTIAN, D.; ROCHA, T. A.; GONZALEZ, E. R.; ARICÒ, A. S. Investigation of PtNi/C as methanol tolerant electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 763, p. 10–17, 2016.

- 58 MA, Y.; ZHANG, H.; ZHONG, H.; XU, T.; JIN, H.; TANG, Y.; XU, Z. Cobalt based non-precious electrocatalysts for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 27, p. 7945–7950, 2010.
- 59 WANG, L. Q.; BELINI, M.; FILIPPI, J.; FOLLIERO, M.; LAVACCHI, A.; INNOCENTI, M.; MARCHIONNI, A.; MILLER, H. A.; VIZZA, F. Energy efficiency of platinum-free alkaline direct formate fuel cells. **Applied Energy**, v. 175, p. 479–487, 2016.
- 60 BARTROM, A. M.; HAAN, J. L. The direct formate fuel cell with an alkaline anion exchange membrane. **Journal of Power Sources**, v. 214, p. 68–74, 2012.
- 61 LIMA, F. H. B.; CASTRO, J. F. R.; SANTOS, L. G. R. A.; TICIANELLI, E. A. Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon-supported Pt-Co nanoparticles with low Pt content. **Journal of Power Sources**, v. 190, p. 293–300, 2009.
- 62 BRAGA, A. H. **Catalisadores bimetálicos de Co e Ni aplicados à reforma à vapor do etanol: propriedades de oxi-redução na resistência à deposição de carbono**. 2012. 134 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
- 63 PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E.R. Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 26, p. 297–304, 1996.
- 64 GOELLENER, V.; BALDIZZONE, C.; SCHPPERT, A.; SOUGRATI, M. T.; MAYHOFER, K.; JAOUEN, F. Degradation of Fe/N/C catalysts upon high polarization in acid medium. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 18454–18462, 2014.
- 65 FU, X.; LIU, Y.; CAO, X.; JIN, J.; LIU, Q.; ZHANG, J. FeCo–N_x embedded graphene as high performance catalysts for oxygen reduction reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 130–131, p. 143–151, 2013.
- 66 FANG, X., LONG, J., YU, S-H, JIA, H.-L. Metal–organic framework-derived FeCo-N-doped hollow porous carbon nanocubes for electrocatalysis in acidic and alkaline media. **ChemSusChem**, v. 10, p. 3019 – 3024, 2017.
- 67 ZHENG, Y., YANG, D-S., KWEUN, J. M., LI, C., TAN, K., KONG, F., LI, C., CHABAL, Y. J., KIM, Y. Y., CHO, M., YU, J-S., CHO, K. Rational design of common transition metal-nitrogen-carbon catalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells. **Nano Energy**, v. 30, p. 443–449, 2016.
- 68 YU, X., MANTHIRAM, A. Catalyst-selective, scalable membraneless alkaline direct formate fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 63–67, 2015.
- 69 RAMASWAMY, N.; MUKERJEE, S. Influence of inner- and outer-sphere electron transfer mechanisms during electrocatalysis of oxygen reduction in alkaline media. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 18015–18026, 2011.