

ENRIQUE ADALBERTO PAREDES SALAZAR

Exemplar revisado

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

**Eletrorredução de Dióxido de Carbono em Eletrocatalisadores do
Tipo Fe-N-C**

Versão original

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

Área de concentração: Físico-química

Orientador: Prof. Dr. Fabio Henrique Barros de Lima

São Carlos

2020

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

Assinatura:

Data:

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

Paredes Salazar, Enrique Adalberto
Eletrorredução de dióxido de carbono em eletrocatalisadores do tipo Fe-N-C
/ Enrique Adalberto Paredes Salazar. — São Carlos, 2020.
100 f.

Dissertação (Mestrado em Físico-Química) — Instituto de Química de São
Carlos / Universidade de São Paulo, 2020.

Orientador: Prof. Dr. Fabio Henrique Barros de Lima

1. Reação de redução de CO₂. 2. Dióxido de carbono. 3. CO. 4. Materiais
tipo Fe-N-C. 5. DEMS. I. Título.

Sonia Alves - CRB: 4280/8



Nome: PAREDES SALAZAR, Enrique Adalberto

Título: Eletrorredução de Dióxido de Carbono em Eletrocatalisadores do Tipo Fe-N-C

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

Aprovado em: 19 de fevereiro de 2020

Banca examinadora

Prof. Dr. Fabio Henrique Barros de Lima

Instituição: Universidade de São Paulo - Instituto de Química de São Carlos

Profa. Dra. Maria Valnice Boldrin

Instituição: Universidade Estadual Paulista (UNESP). Campus de Araraquara

Profa. Dra. Janaina de Souza Garcia

Instituição: Universidade Federal do ABC (UFABC)

DEDICATORIA

A la memoria de mi abuelo Enrique Adalberto Salazar, a quien no tuve la oportunidad de ver nuevamente por tratar de alcanzar mis sueños y crecer académicamente. Dejas un profundo vacío que me acompañará para siempre, sin embargo, eres y seguirás siendo una fuente de inspiración y fortaleza para seguir cumpliendo mis objetivos.

Sé que este momento te habría llenado de alegría.

¡Te quiero siempre abuelo!

Para a memória do meu avô Enrique Adalberto Salazar, a quem não tive a oportunidade de ver novamente por tentar alcançar meus sonhos e crescer academicamente. Você deixa um vazio profundo que me acompanhará para sempre, no entanto, você é e continua sendo uma fonte de inspiração e força para continuar e atingir meus objetivos.

Eu sei que este momento teria enchido você de alegria.

Eu te amo sempre vovô!

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Fabio Henrique Barros de Lima por me aceitar no grupo de pesquisa; pela orientação e por ter compartilhado seus conhecimentos sem egoísmo ao longo do mestrado,

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pela concessão da bolsa no tempo do mestrado, que foi fundamental para o desenvolvimento do trabalho;

Ao Grupo de Eletroquímica pelos aportes feitos ao trabalho e por me acolher no tempo de desenvolvimento do trabalho;

Ao Prof. Dr. Renato Vitalino Gonçalves pelas medidas de Espectroscopia de Fotoelétrons Emitidos por Raios X;

À Universidade de São Paulo e ao Instituto de Química de São Carlos por ser a sede do conhecimento adquirido nestes anos;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo apoio financeiro fornecido ao grupo de eletroquímica.

RESUMO

Devido ao aumento das emissões de dióxido de carbono na atmosfera, problemas ambientais como o efeito estufa se intensificaram, sendo a provável causa do aumento na temperatura da Terra. Dentre as estratégias propostas para solucionar este problema, destaca-se a redução eletroquímica de CO_2 , uma vez que as emissões podem ser mitigadas e produtos de valor agregado podem ser obtidos. Neste trabalho, materiais formados pela combinação de ferro, nitrogênio e carbono, em diferentes proporções, foram estudados como eletrocatalisadores para a Reação de Redução de CO_2 (CO_2RR) para CO . A atividade e seletividade foram avaliadas por Espectrometria de Massas Diferencial Eletroquímica (DEMS) e por cromatografia gasosa. Os resultados mostraram que o aumento na quantidade de ferro leva à formação de partículas de ferro metálico e de Fe_3O_4 , que catalisam a Reação de Evolução de Hidrogênio (HER), inibindo a CO_2RR . Notou-se, entretanto, que estas partículas podem ser removidas sem danificar os sítios ativos para a CO_2RR mediante lavagem em meio ácido (materiais denotados com H^+) ou por meio de ciclos de potencial, disponibilizando, assim, os sítios ativos. Foi observado que a formação e crescimento de partículas metálicas podem ser mitigados aumentando-se a quantidade de nitrogênio nos materiais. Os resultados de cromatografia gasosa mostraram que, em potenciais mais positivos, a produção de CO é governada pela quantidade de sítios ativos FeN_4 e, assim, a maior eficiência faradaica foi apresentada pelo material $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}\text{H}^+$ (alto conteúdo de FeN_4), atingindo 98% a $-0,7\text{ V}$ (*vs.* RHE). Em potenciais mais negativos, os sítios formados por carbono dopado com nitrogênio passam a ter alta contribuição para a CO_2RR e o material $\text{Fe}_1\text{N}_7\text{C}_{93}$ (alto teor de N-C) apresentou a maior eficiência faradaica, com um valor de 78% a $-0,9\text{ V}$ (*vs.* RHE).

Palavras chave: Reação de redução de CO_2 ; dióxido de carbono; CO ; materiais tipo Fe-N-C; carbono dopado com nitrogênio; DEMS.

ABSTRACT

Due to the increase in carbon dioxide emissions into the atmosphere, environmental problems such as the greenhouse effect have intensified and are probably the cause of the Earth's temperature rise. Among the strategies proposed to solve this problem, the electrochemical reduction of CO₂ stands out, since emissions can be mitigated and value-added products can be obtained. In this work, materials formed by the combination of iron, nitrogen and carbon in different ratios were studied as electrocatalysts for the CO₂ reduction reaction (CO₂RR) to CO. Activity and selectivity were evaluated by electrochemical differential mass spectrometry (DEMS) and gas chromatography. The results showed that the increase in the iron content leads to the formation of Fe₃O₄ and metallic iron particles, which catalyze the Hydrogen Evolution Reaction (HER), inhibiting the CO₂RR. However, it was noted that these particles can be removed without damaging the active sites for CO₂RR by washing in acid medium (H⁺ denoted materials) or by potential cycling, thus providing the active sites. It was founded that the formation and growth of metallic particles can be mitigated by increasing the amount of nitrogen in the materials. Gas chromatography results showed that, in more positive potentials, CO production is governed by the amount of FeN₄ active sites and, thus, the highest faradaic efficiency was showed by the material Fe₅N_{7,5}C_{87,5}H⁺ (high FeN₄ content), reaching 98% at -0.7 V (vs. RHE). At more negative potentials, nitrogen-doped carbon sites are now highly contributing to CO₂RR and Fe₁N₇C₉₃ (high N-C content) showed the highest faradaic efficiency, with a value of 78% at -0.9 V (vs. RHE).

Keywords: CO₂ Reduction Reaction; carbon dioxide; CO; Fe-N-C materials; N-doped carbon; DEMS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Possíveis rotas de reação para a redução eletroquímica de CO ₂ até CO.....	19
Figura 2 – Representação esquemática dos diferentes tipos de nitrogênio formados durante a síntese de materiais de carbono dopado com nitrogênio.	21
Figura 3 – Estruturas propostas para os sítios ativos (a) MN ₄ e (b) M-N ₂₊₂ -C ₈ pelos autores Fontecave e Li, respectivamente.	23
Figura 4 – Representação esquemática da célula eletroquímica acoplada ao sistema de DEMS on-line.....	32
Figura 5 – Representação esquemática da célula eletroquímica usada para as medidas no cromatógrafo de gás.....	33
Figura 6 – Rota de decomposição de complexo Fe(phen) ₃ ³⁺ em função da concentração de phenO em meio ácido.	34
Figura 7 – Espectros UV-vis para as soluções formadas na primeira etapa da síntese dos materiais Fe ₁ N ₇ C ₉₂ , Fe ₅ N _{7,5} C _{87,5} e Fe ₁₀ N ₁₀ C ₈₀ . As soluções foram diluídas numa relação 1:10 em etanol. A gráfica principal corresponde à ampliação da zona onde a banda de absorção do complexo e observada, entanto que a gráfica inserida corresponde ao espectro completo obtido no experimento.	35
Figura 8 – (a) Imagem de TEM do material Fe ₂ (phen) ₄ C; (b) e (c) Mapas obtidos por EDS correspondentes à imagem em (a) dos elementos ferro e oxigênio, respectivamente.	37
Figura 9 – Microscopias eletrônicas de transmissão para os materiais a) C; b) Fe _{0,5} N ₄ C _{95,5} ; c) Fe ₁ N ₁ C ₉₈ ; d) Fe ₁ N ₇ C ₉₂ ; e) Fe ₅ N _{7,5} C _{87,5} e f) Fe ₁₀ N ₁₀ C ₈₀ numa magnificação de 200 nm.....	38
Figura 10 – Microscopias eletrônicas de transmissão para os materiais a) Fe ₁ N ₁ C ₉₈ ; b) Fe ₁ N _{1,5} C _{97,5} ; c) Fe ₁ N ₇ C ₉₂ ; d) Fe ₅ N _{7,5} C _{87,5} H ⁺ destacando a formação de partículas metálicas encapsuladas por camadas de carbono	39
Figura 11 – Difrátogramas de Raios X para os materiais que não apresentam fases cristalinas.	40
Figura 12 – Difrátogramas de Raios X para os materiais Fe ₅ N ₅ C ₉₀ , Fe ₅ N _{7,5} C _{87,5} , Fe ₁₀ N ₁₀ C ₈₀	41
Figura 13 – Espectros XPS de alta resolução Fe 2p e N 1s para os materiais: a,b) Fe ₅ N _{7,5} C _{87,5} e c,d) Fe ₁₀ N ₁₀ C ₈₀	43
Figura 14 – Curvas de voltametria cíclica obtidas durante os experimentos de DEMS on-line para a eletrorredução de CO ₂ em eletrólito de K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ saturado com CO ₂ para: a,b)	

Fe₁N₁C₉₈, c,d) Fe₁N_{1,5}C_{97,5}, e,f) Fe₅N₅C₉₀ e g,h) Fe₁₀N₁₀C₈₀; (Esquerda) correntes faradaicas em função do potencial e (Direita) correntes iônicas referentes ao fragmento de massa/carga: m/z = 28 (CO⁺, referente ao CO), em função do tempo (a rampa de potencial versus tempo está apresentada sobreposta com as corrente iônicas em linha pontilhada). Velocidade de varredura de 0,01 V s⁻¹, a 25 °C. 47

Figura 15 – Curvas de voltametria cíclica obtidas durante os experimentos de DEMS on-line para a eletrorredução de CO₂ em eletrólito de K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ saturado com CO₂ para a,b) Fe_{0,5}N₄C_{95,5}, c,d) Fe₁N₃C₉₆, e,f) Fe₁N₇C₉₂ e g,h) Fe₅N_{7,5}C_{87,5}; (Esquerda) correntes faradaicas em função do potencial, (Direita) correntes iônicas referentes ao fragmento de massa/carga: m/z = 28 (CO) em função do tempo (a rampa de potencial versus tempo está apresentada sobreposta com as corrente iônicas em linha pontilhada). Velocidade de varredura de 0,01 V s⁻¹, a 25 °C. 48

Figura 16 – Ilustração esquemática do efeito da porcentagem de nitrogênio para materiais com 1% de ferro. Os círculos vermelhos representam átomos de ferro. 52

Figura 17 – Difratoformas de Raios-X para o material Fe₁₀N₁₀C₈₀ antes e depois Fe₁₀N₁₀C₈₀ – CV do processo de ativação mediante voltametria cíclica. 53

Figura 18 – Cargas iônicas referentes ao fragmento de m/z = 28 (CO) a diferentes potencias obtidas em experimentos de cronoamperometria em eletrólito de K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ saturado com CO₂ para os materiais Fe_{0,5}N₄C_{95,5}, Fe₁N₃C₉₆, Fe₁N₇C₉₂, Fe₅N₅C₉₀, Fe₅N_{7,5}C_{87,5}, Fe₅N_{7,5}C_{87,5}H⁺ e Fe₁₀N₁₀C₂₀H⁺. 57

Figura 19 – Relação entre as cargas iônicas Q_{CO} e (Q_{CO} + Q_{H2}) obtidas para m/z = 28 do CO e m/z = 2 do H₂ para os materiais Fe_{0,5}N₄C_{96,5}, Fe₁N₇C₉₂, e Fe₅N_{7,5}C_{87,5}, Fe₅N_{7,5}C_{87,5} H⁺ e FeNC-filtrado determinadas durante medidas de cronoamperometria, em função do potencial, em experimentos de DEMS on-line para a eletrorredução de CO₂ em eletrólito de K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ saturado com CO₂, a 25 °C. 60

Figura 20 – Curvas de cronoamperometria obtidas durante os experimentos de quantificação dos produtos mediante cromatografia gasosa para os materiais a) Fe_{0,5}N₄C_{95,5}, b) Fe₁N₇C₉₂, c) Fe₅N_{7,5}C_{87,5}, d) Fe₅N_{7,5}C_{87,5}H⁺ e e) FeNC-filtrado em eletrólito de K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ saturado com CO₂. As zonas cinza indicam o tempo que o gás foi acumulado no saco de amostragem de gás. 62

Figura 21 – Eficiências faradaicas para a formação de a) H₂ e b) CO, em função do potencial, para os materiais Fe_{0,5}N₄C_{96,5}, Fe₁N₇C₉₂, e Fe₅N_{7,5}C_{87,5}, Fe₅N_{7,5}C_{87,5} H⁺ e FeNC-filtrado, durante medidas de cronoamperometria, determinadas em experimentos de cromatografia

gasosa, para a eletrorredução de CO ₂ em eletrólito de K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ saturado com CO ₂ , a 25 °C.	63
Figura S1 – Imagem de TEM para carbono Black pearls tratado a 1050 °C em argônio.	78
Figura S2 – Imagem de TEM para o material N ₇ C ₉₃	78
Figura S3 – Imagem de TEM para o material Fe ₂ C ₉₈	79
Figura S4 – Imagem de TEM para o material Fe _{0,5} N ₄ C _{95,5}	79
Figura S5 – Imagem de TEM para o material Fe ₁ N ₁ C ₉₈	80
Figura S6 – Imagem de TEM para o material Fe ₁ N _{1,5} C _{97,5}	80
Figura S7 – Imagem de TEM para o material Fe ₁ N ₃ C ₉₆	81
Figura S8 – Imagem de TEM para o material Fe ₁ N ₇ C ₉₂	81
Figura S9 – Imagem de TEM para o material Fe ₅ N ₅ C ₉₀	82
Figura S10 – Imagem de TEM para o material Fe ₅ N _{7,5} C _{87,5}	82
Figura S11 – Imagem de TEM para o material Fe ₁₀ N ₁₀ C ₈₀	83
Figura S12 – Imagem de TEM para o material Fe ₅ N _{7,5} C _{87,5} H ⁺	83
Figura S13 – Imagem de TEM para o material FeNC-filtrado	84
Figura S14 – Imagem de TEM para o material Fe ₂ (phen) ₄ C	84
Figura S15 – Difractogramas de Raios X para os materiais branco C; N ₇ C ₉₃ e Fe ₂ C ₉₈	85
Figura S16 – Difractograma de Raios X do material Fe ₅ N ₁₅ C ₈₀ com as fases correspondentes	85
Figura S17 – Desempenho eletrocatalítico da redução de CO ₂ sobre carbono. a) cronoamperograma; b) voltamograma cíclico com suas respectivas correntes iônicas das espécies H ₂ ; CO e CO ₂	86
Figura S18 – Desempenho eletrocatalítico da redução de CO ₂ sobre Fe ₂ C ₉₈ . a) cronoamperograma; b) voltamograma cíclico com suas respectivas correntes iônicas das espécies H ₂ ; CO e CO ₂	86
Figura S19 – Desempenho eletrocatalítico da redução de CO ₂ sobre N ₇ C ₉₃ . a) cronoamperograma; b) voltamograma cíclico com suas respectivas correntes iônicas das espécies H ₂ ; CO e CO ₂	87
Figura S20 – Desempenho eletrocatalítico da redução de CO ₂ sobre Fe _{0,5} N ₄ C _{95,5} . a) cronoamperograma; b) voltamograma cíclico com suas respectivas correntes iônicas das espécies H ₂ ; CO e CO ₂	87
Figura S21 – Desempenho eletrocatalítico da redução de CO ₂ sobre Fe ₁ N ₁ C ₉₈ . a) cronoamperograma; b) voltamograma cíclico com suas respectivas correntes iônicas das espécies H ₂ ; CO e CO ₂	88

Figura S22 – Desempenho eletrocatalítico da redução de CO ₂ sobre Fe ₁ N _{1,5} C _{97,5} . a) cronoamperograma; b) voltamograma cíclico com suas respectivas correntes iônicas das espécies H ₂ ; CO e CO ₂	88
Figura S23 – Desempenho eletrocatalítico da redução de CO ₂ sobre Fe ₁ N ₃ C ₉₆ . a) cronoamperograma; b) voltamograma cíclico com suas respectivas correntes iônicas das espécies H ₂ ; CO e CO ₂	89
Figura S24 – Desempenho eletrocatalítico da redução de CO ₂ sobre Fe ₁ N ₇ C ₉₂ . a) cronoamperograma; b) voltamograma cíclico com suas respectivas correntes iônicas das espécies H ₂ ; CO e CO ₂	89
Figura S25 – Desempenho eletrocatalítico da redução de CO ₂ sobre Fe ₅ N ₅ C ₉₀ . a) cronoamperograma; b) voltamograma cíclico com suas respectivas correntes iônicas das espécies H ₂ ; CO e CO ₂	90
Figura S26 – Desempenho eletrocatalítico da redução de CO ₂ sobre Fe ₅ N _{7,5} C _{87,5} . a) cronoamperograma; b) voltamograma cíclico com suas respectivas correntes iônicas das espécies H ₂ ; CO e CO ₂	90
Figura S27 – Desempenho eletrocatalítico da redução de CO ₂ sobre Fe ₁₀ N ₁₀ C ₈₀ . a) cronoamperograma; b) voltamograma cíclico com suas respectivas correntes iônicas das espécies H ₂ ; CO e CO ₂	91
Figura S28 – Desempenho eletrocatalítico da redução de CO ₂ sobre Fe ₅ N ₁₅ C ₈₀ . a) cronoamperograma; b) voltamograma cíclico com suas respectivas correntes iônicas das espécies H ₂ ; CO e CO ₂	91
Figura S29 – Curvas de cronoamperometria obtidas durante os experimentos de DEMS <i>on-line</i> , em diferentes potenciais, para a eletrorredução de CO ₂ em eletrólito de K ₂ SO ₄ 0,1 mol·L ⁻¹ saturado com CO ₂ para o eletrocatalisador Fe ₁₀ N ₁₀ C ₈₀ com (esquerda) e sem (direita) o processo de ativação. Correntes faradaicas com as respectivas correntes iônicas referentes aos fragmentos de massa/carga, $m/z = 2$ (H ₂); $m/z = 28$ (CO) e $m/z = 44$ (CO ₂).....	92
Figura S30 – Curvas de voltametria cíclica para o material Fe ₁₀ N ₁₀ C ₈₀ , ciclos 6 a 10. A figura insertada corresponde a uma ampliação da zona de dissolução de Fe.	92
Figura S31 – Curvas de cronoamperometria obtidas durante os experimentos de DEMS <i>on-line</i> , em diferentes potenciais, para a eletrorredução de CO ₂ em eletrólito de K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ saturado com CO ₂ para o eletrocatalisador Fe ₅ N _{7,5} C _{87,5} com (esquerda) e sem (direita) o processo de ativação. Correntes faradaicas com as respectivas correntes iônicas referentes aos fragmentos de massa/carga, $m/z = 2$ (H ₂); $m/z = 28$ (CO) e $m/z = 44$ (CO ₂).....	93

Figura S32 – Curvas de voltametria cíclica para o material $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$, ciclos 1 a 5. A figura insertada corresponde a uma ampliação da zona de dissolução de Fe.	93
Figura S33 – Desempenho eletrocatalítico da redução de CO_2 sobre $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}\text{H}^+$. a) cronoamperograma; b) voltamograma cíclico com suas respectivas correntes iônicas das espécies H_2 ; CO e CO_2	94
Figura S34 – Desempenho eletrocatalítico da redução de CO_2 sobre $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{20}\text{H}^+$. a) cronoamperograma; b) voltamograma cíclico com suas respectivas correntes iônicas das espécies H_2 ; CO e CO_2	94
Figura S35 – Curvas de voltametria cíclica obtidas durante os experimentos de DEMS <i>on-line</i> para a eletrorredução de CO_2 em eletrólito de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com CO_2 para fita de alumínio. Corrente faradaica com as respectivas correntes iônicas referentes aos fragmentos de massa/carga, $m/z = 2$ (H_2); $m/z = 15$ (CH_4); $m/z = 26$ (C_2H_4); $m/z = 28$ (CO); $m/z = 44$ (CO_2).	95
Figura S36 – Curvas de cronoamperometria obtidas durante os experimentos de DEMS <i>on-line</i> para a eletrorredução de CO_2 em eletrólito de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com CO_2 para fita de alumínio. Corrente faradaica com as respectivas correntes iônicas referentes aos fragmentos de massa/carga, $m/z = 2$ (H_2); $m/z = 15$ (CH_4); $m/z = 26$ (C_2H_4); $m/z = 28$ (CO); $m/z = 44$ (CO_2).	95
Figura S37 – Curvas de voltametria cíclica obtidas durante os experimentos de DEMS <i>on-line</i> para a eletrorredução de CO_2 em eletrólito de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com CO_2 para fita de cobre. Corrente faradaica com as respectivas correntes iônicas referentes aos fragmentos de massa/carga, $m/z = 2$ (H_2); $m/z = 15$ (CH_4); $m/z = 26$ (C_2H_4); $m/z = 28$ (CO); $m/z = 44$ (CO_2).	96
Figura S38 – Curvas de cronoamperometria obtidas durante os experimentos de DEMS <i>on-line</i> para a eletrorredução de CO_2 em eletrólito de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com CO_2 para fita de cobre. Corrente faradaica com as respectivas correntes iônicas referentes aos fragmentos de massa/carga, $m/z = 2$ (H_2); $m/z = 15$ (CH_4); $m/z = 26$ (C_2H_4); $m/z = 28$ (CO); $m/z = 44$ (CO_2).	96
Figura S39 – Curvas de cronoamperometria obtidas durante os experimentos de DEMS <i>on-line</i> para a eletrorredução de CO_2 em eletrólito de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com CO_2 para o material $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$ usando GDL com suporte. Corrente faradaica com as respectivas correntes iônicas referentes aos fragmentos de massa/carga, $m/z = 2$ (H_2); $m/z = 15$ (CH_4); $m/z = 26$ (C_2H_4); $m/z = 28$ (CO); $m/z = 44$ (CO_2).	97

Figura S40 – Curvas de cronoamperometria obtidas durante os experimentos de DEMS <i>on-line</i> para a eletrorredução de CO ₂ em eletrólito de K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ saturado com CO ₂ para o material Fe ₅ N _{7,5} C _{87,5} usando fita de alumínio com suporte. Corrente faradaica com as respectivas correntes iônicas referentes aos fragmentos de massa/carga, m/z =2 (H ₂); m/z = 15 (CH ₄); m/z = 26 (C ₂ H ₄); m/z = 28 (CO); m/z = 44 (CO ₂).....	97
Figura S41 – Curvas de cronoamperometria obtidas durante os experimentos de DEMS <i>on-line</i> para a eletrorredução de CO ₂ em eletrólito de K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ saturado com CO ₂ para o material Fe ₅ N _{7,5} C _{87,5} usando fita de cobre com suporte. Corrente faradaica com as respectivas correntes iônicas referentes aos fragmentos de massa/carga, m/z =2 (H ₂); m/z = 15 (CH ₄); m/z = 26 (C ₂ H ₄); m/z = 28 (CO); m/z = 44 (CO ₂).....	98
Figura S42 – Desempenho eletrocatalítico da redução de CO ₂ sobre Fe ₂ (phen) ₄ C. a) cronoamperograma; b) voltamograma cíclico com suas respectivas correntes iônicas das espécies H ₂ ; CO e CO ₂	98
Figura S43 – Desempenho eletrocatalítico da redução de CO ₂ sobre FeNC-filtrado. a) cronoamperograma; b) voltamograma cíclico com suas respectivas correntes iônicas das espécies H ₂ ; CO e CO ₂	99
Figura S44 – Curvas de calibração obtidas em experimentos de cromatografia gasosa para os gases H ₂ , CO e CH ₄	99
Figura S45 – Eficiências faradaicas para a formação de CH ₄ em função do potencial para os materiais Fe _{0,5} N ₄ C _{95,5} , Fe ₁ N ₇ C ₉₂ , Fe ₅ N _{7,5} C _{87,5} , Fe ₅ N _{7,5} C _{87,5} H ⁺ e FeNC-filtrado, durante medidas de cronoamperometria, determinadas em experimentos de cromatografia gasosa, para a eletrorredução de CO ₂ em eletrólito de K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ saturado com CO ₂ , a 25 °C.....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Materiais preparados na primeira etapa do trabalho. Os sub-índices correspondem às porcentagens em massa dos materiais antes da pirólise.	27
Tabela 2 – Valores de BE obtidos dos espectros XPS de alta resolução de N 1s para os materiais: $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$ e $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$	44
Tabela 3 – Valores de BE obtidos dos espectros XPS de alta resolução de Fe 2p para os materiais: $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$ e $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$	44
Tabela 4 – Porcentagem relativa das diferentes espécies de N obtidos dos espectros XPS de alta resolução de N 1s para os materiais: $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$ e $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$	44
Tabela 5 – Porcentagem relativa das diferentes espécies de Fe obtidos dos espectros XPS de alta resolução de Fe 2p para os materiais: $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$ e $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$	45
Tabela 6 – Classificação dos materiais segundo a produção de CO.	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BE – Energias de Ligação

CNTs – Nanotubos de Carbono

CO₂RR – Reação de Redução de CO₂

DEMS – Espectrometria de Massas Diferencial Eletroquímica

DFT – Teoria Funcional de Densidade

EDS – Energia Dispersiva de Raios-X

FID – Detector de Ionização de Chama

GDL – Camada difusora de carbono

HER – Reação de Evolução de Hidrogênio

NIST – Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia

Phen – Fenantrolina

RHE – Eletrodo Reversível de Hidrogênio

SHE – Eléctrodo Padrão de Hidrogênio

TCD – Detector de Condutividade Térmica

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão

UV-vis – Espectroscopia Ultravioleta Vivível

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Emitidos por Raios-X

XRD – Difração de Raios-X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Considerações iniciais.....	15
1.2	Reação de Redução de CO ₂ – Generalidades	16
1.3	Eletrocatalisadores para a CO ₂ RR até CO	19
2	OBJETIVOS.....	25
2.1	Objetivo geral.....	25
2.2	Objetivos específicos	25
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	26
3.1	Síntese dos eletrocatalisadores.....	26
3.2	Caracterização dos eletrocatalisadores	28
3.2.1	Espectroscopia no ultravioleta - Visível.....	28
3.2.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	29
3.2.3	Difração de Raios X	29
3.2.4	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS).....	30
3.3	Experimentos eletroquímicos com espectrometria de massas diferencial eletroquímica.....	30
3.4	Quantificação dos produtos por cromatografia gasosa	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1	Sínteses dos materiais Fe-N-C.....	34
4.2	Caracterização física dos materiais	36
4.3	Experimentos eletroquímicos de DEMS.....	46
4.3.1	Efeito da porcentagem de ferro no material	46
4.3.2	Atividade dos materiais para a CO ₂ RR	54
4.3.3	Medidas com suporte de Cu como contato elétrico.....	58
4.4	Quantificação dos produtos da CO ₂ RR.....	61
5	CONCLUSÕES.....	67
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
7	MATERIAL SUPLEMENTAR	78

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

O aquecimento global é um dos problemas mais importantes da atualidade, pois pode causar mudanças climáticas, como: derretimento do gelo do mar do Ártico; mudanças no padrão climático; mudanças na ecologia animal e aumento do nível do mar, entre muitos outros. Portanto, existe uma ameaça crescente de colapso ambiental no futuro.[1] É evidente, de acordo com dados científicos, que o aquecimento global se deve principalmente ao aumento da concentração atmosférica de dióxido de carbono (CO_2)[1,2] e, conseqüentemente, esse gás tem ocupado o centro das atenções no campo ambiental nos últimos anos.[2] A atividade humana causou um aumento de 280 ppm de CO_2 na atmosfera antes da revolução industrial[3] para 408 ppm em setembro de 2019 (observado pelo *Mauna Loa Observatory*).[1] O nível seguro de CO_2 na atmosfera é de 350 ppm. No entanto, se a atual taxa de crescimento for mantida, será atingido o nível de alto risco de 450 ppm até 2035;[4] concentração que causaria um aumento de 2 °C na temperatura média global, resultando em mudanças ambientais catastróficas.[1,2] Para evitar esse cenário, estudos indicam que as emissões de CO_2 devem atingir um pico em 2020, seguido por uma diminuição significativa nos anos subsequentes.[1]

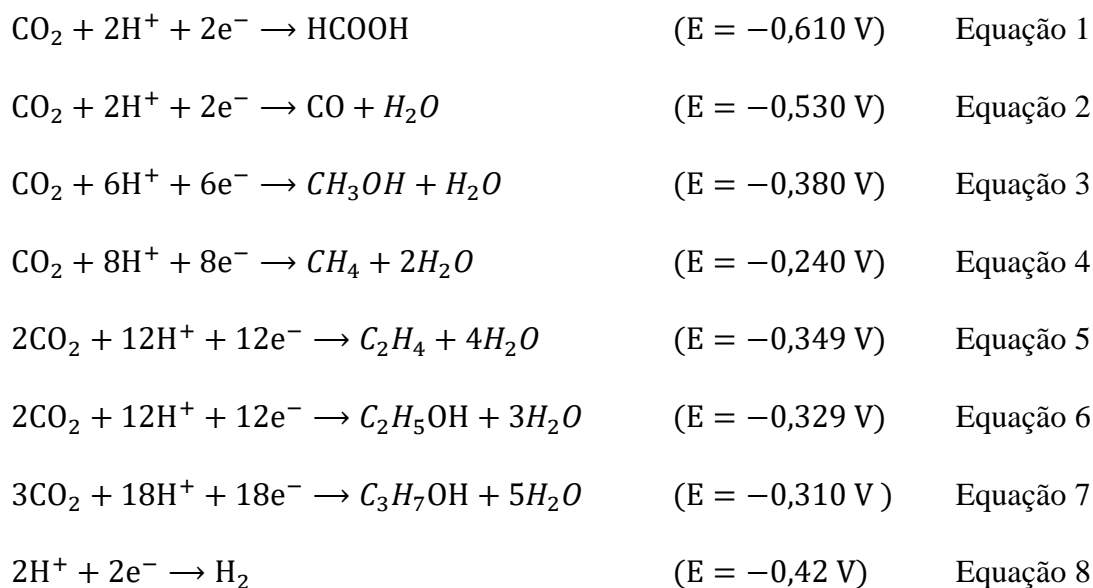
A maior parte do CO_2 antropogênico que entra na atmosfera vem dos combustíveis fósseis;[1] portanto, para reduzir e controlar substancialmente as emissões de CO_2 , a demanda de energia deve ser atendida por outra fonte de energia que não produza CO_2 como produto final ou capturar e converter quimicamente o CO_2 produzido pela combustão em outros compostos que não causem efeitos negativos ao meio ambiente. Uma alternativa promissora seria converter quimicamente o excesso de CO_2 , considerado prejudicial, em produtos com valor agregado como combustíveis renováveis.[2,5–7] Isso ajudaria a suprir a demanda energética sem gerar conseqüências negativas no meio ambiente e diminuir as emissões, conseguindo integrar o CO_2 a um ciclo de energia sustentável. Neste contexto, é necessário desenvolver processos para capturar e reduzir o CO_2 para compostos orgânicos que possam ser usados na geração de combustíveis.[5,6,8–10] No entanto, o CO_2 não reage espontaneamente com a maioria dos produtos químicos devido à sua alta estabilidade termodinâmica (é a forma mais oxidada de carbono).[1,4]

Como a energia proveniente de fontes renováveis é geralmente convertida na forma de eletricidade,[11] a eletroquímica desempenha um papel importante na produção de

combustíveis a partir de CO₂ produzindo, assim, em cenário sustentável. Portanto, a redução eletroquímica do CO₂ (aqui denotado como CO₂RR – *CO₂ Reduction Reaction*) é uma das alternativas e, possivelmente, a mais promissora devido à alta seletividade e eficiência. Neste processo, é possível produzir combustíveis usando energia solar diretamente em sistemas fotoeletroquímicos ou converter a luz solar em energia elétrica através de sistemas fotovoltaicos e, posteriormente, usar nos reatores eletroquímicos. Além disso, este processo pode ser feito a temperatura e pressão ambiente, evitando processos de dissipação de energia que diminuiriam a eficiência de conversão.[12] Por outro lado, a redução eletroquímica de CO₂ pode ser uma abordagem para armazenar o excesso de energia de fontes renováveis intermitentes na forma de energia química, em vez de armazenamento de energia em larga escala.[11]

1.2 Reação de Redução de CO₂ – Generalidades

A CO₂RR é conduzida por meio de hidrogenações do carbono, resultando na flexão da ligação O-C-O,[13] (ou hidrogenações após flexão do CO₂, o que ainda não está claro na literatura) e pode prosseguir com a transferência de 2 a 18 elétrons nos casos mais comuns. Os produtos variam entre combustíveis líquidos (ácido fórmico e propanol), hidrocarbonetos (metano e etileno) e precursores de combustível (CO), dependendo da quantidade de elétrons e prótons transferidos, (Equações 1 a 7. Potenciais apresentados vs. Eletrodo Padrão de Hidrogênio (SHE – *Standard Hydrogen Electrode*) em pH 7). Em soluções aquosas, a Reação de Evolução de Hidrogênio (HER – *Hydrogen Evolution Reaction*), pode ocorrer paralelamente à CO₂RR e atua como uma via competitiva de dois elétrons (equação 8).[13–17]



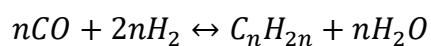
A redução direta do CO_2 , pela transferência de um elétron para formar o ânion radical $\text{CO}_2^{\bullet-}$ (equação 9), tem sido proposta como a etapa inicial na CO_2RR . [11,18,19] O potencial para a conversão de CO_2 para $\text{CO}_2^{\bullet-}$ em solução aquosa é -1,90 V a pH 7 (vs. SHE). [14,15,17] No entanto, o papel do $\text{CO}_2^{\bullet-}$ como o passo inicial permanece controverso, pois a CO_2RR é observada tipicamente a potenciais menos negativos, [20] sugerindo que a reação pode prosseguir por outras rotas, como a transferência de vários elétrons assistida por prótons, [13] exigindo um sobrepotencial menor que a reação de um único elétron. [15]



No caso da CO_2RR , um eletrocatalisador pode facilitar a reação de vários elétrons acoplada a prótons. [21] Além disso, o eletrocatalisador governa a seletividade da reação para um determinado produto. Essa seletividade, depende da capacidade do material para estabilizar as espécies intermediárias geradas na reação. Vários eletrocatalisadores metálicos foram avaliados e classificados em quatro grupos distintos, com base nos produtos obtidos em meio aquoso. [22,23] No primeiro grupo, estão os metais cuja tendência a ligar o primeiro intermediário é tão baixa que se acredita que a CO_2RR também possa ocorrer por meio de um mecanismo de esfera externa. Além disso, estes metais não podem reduzir o CO. A este grupo pertencem Pb, Hg, In, Sn, Cd, e Tl, nos quais o principal produto é o ácido fórmico. No segundo

grupo estão os metais que ligam o primeiro intermediário, mas não podem reduzir o CO. Este grupo inclui metais como Au, Ag, e Zn que produzem monóxido de carbono. O terceiro grupo consiste apenas no Cu, que é o único eletrocatalisador capaz de ligar o primeiro intermediário e reduzir o CO, sendo, portanto, o único capaz de converter CO₂ em álcoois e hidrocarbonetos em quantidades significativas. O quarto grupo de metais, é conhecido porque se ligam ao hidrogênio o suficiente para excluir a CO₂RR em meio aquoso. Esse grupo é formado por Pt, Ni, Fe e Ti que favorecem a HER, que é a reação competitiva e, assim, indesejável.

A conversão direta de CO₂ em combustíveis líquidos ou outros hidrocarbonetos de alta densidade energética[24] seria interessante do ponto de vista prático, uma vez que eles podem ser facilmente utilizados dentro da infraestrutura existente em escala industrial.[18] Além disso, com base nos potenciais de equilíbrio (equações 3 a 7), a redução de CO₂ em hidrocarbonetos ou álcool são termodinamicamente mais favorável que a produção de CO, HCOOH e H₂. No entanto, essa conversão envolve várias etapas de transferência de elétrons e, portanto, complicações do ponto de vista cinético, exigindo a disponibilidade de prótons (hidrogênio proveniente da água) em diversas etapas da reação. Isso implica que um eletrocatalisador deve transferir elétrons envolvendo locais ativos em áreas onde o suprimento de prótons é maior.[13,20] Por outro lado, a hidrogenação de intermediários de um átomo carbono é cineticamente mais fácil que a formação de ligações C–C, o que limita a seletividade para produtos de mais de um carbono.[13] Por exemplo, o cobre, único metal capaz de produzir hidrocarbonetos em quantidades consideráveis,[25] apresenta baixa seletividade para um produto específico e é altamente suscetível ao envenenamento e desativação.[26,27] No caso do ácido fórmico, este pode ser usado diretamente em células a combustível.[12] No entanto, esses dispositivos usam eletrocatalisadores com platina e paládio, e o desenvolvimento de células comerciais depende da redução da quantidade usada destes metais para ser economicamente viáveis.[28] Neste contexto, é interessante investigar a viabilidade da conversão de CO₂ em CO e H₂. A mistura destes gases é conhecida como gás de síntese e pode ser usada na produção de combustíveis e outros compostos de múltiplas aplicações através do processo de Fischer-Tropsch (equação 10).[29]



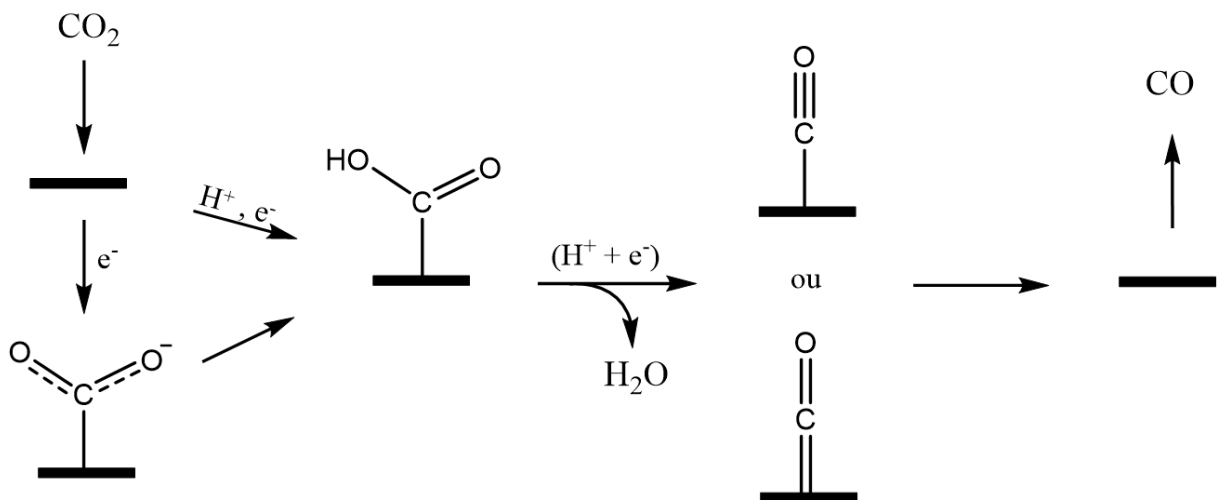
Equação 10

Pesquisadores nesse campo frequentemente apontam que a maneira mais eficiente de usar esse processo seria produzir simultaneamente CO e H₂, que seriam alimentados diretamente a um reator onde o processo tradicional seria realizado para gerar produtos mais reduzidos. No processo Fischer-Tropsch, a distribuição dos produtos obtidos, além da temperatura, depende das pressões parciais de H₂ e CO no gás de síntese.[30] Por exemplo, se o metanol for o produto final desejado, seria necessário H₂ e CO em uma proporção de 2:1, também conhecido como metgas.[11] Portanto, é interessante aprofundar a pesquisa em materiais com seletividade para CO, bem como poder controlar a relação CO/H₂ dos produtos, para obter o gás de síntese desejado.

1.3 Eletrocatalisadores para a CO₂RR até CO

A Figura 1 mostra a possível rota de reação para a redução eletroquímica de CO₂ até CO. Em geral, a reação ocorre por meio de dois processos de transferência concertada de um próton e um elétron para as espécies adsorvidas. Inicialmente o CO₂ é adsorvido e, em seguida, reduzido até um intermediário carboxil, HCOO_(ads), então o grupo -OH do carboxil é protonado para formar H₂O_(l) e CO_(ads). Finalmente, o CO é liberado da superfície do eletrodo. Outra rota proposta para gerar o HCOO_(ads) é mediante a ativação do CO₂ até o ânion radical CO₂^{•-} que é adsorvido na superfície do eletrodo.[13,20,31,32]

Figura 1 – Possíveis rotas de reação para a redução eletroquímica de CO₂ até CO.



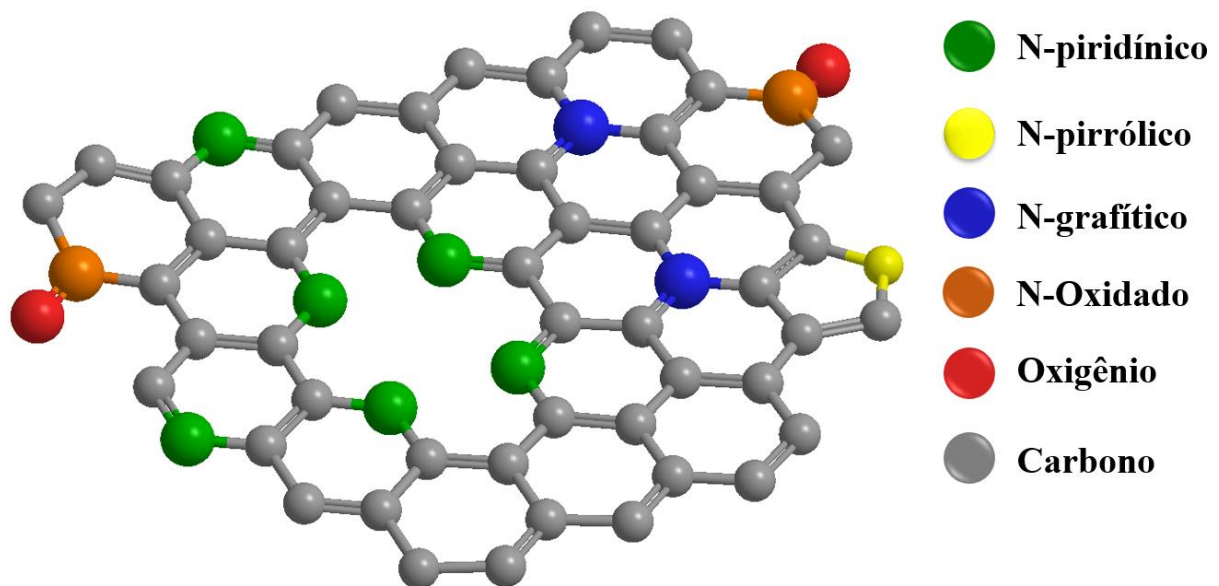
Fonte: Adaptado a partir da referência [31]

Tipicamente, eletrodos *bulk* de Au e Ag são utilizados para a eletrorredução de CO₂ para CO, pois apresentam uma fácil dessorção de CO da superfície,[33] com eficiências faradaicas de 87,1% a -1,14 V (*vs.* SHE) e 81,5% a -1,37 V (*vs.* SHE), respectivamente.[23,34] Para nanopartículas de Au sintetizadas a partir de óxido de Au [19] e superfícies nanoporosas de Ag,[35] recentemente, foram obtidas eficiências faradaicas com valores de 98% a -0,4 V e 92,3% a -0,6 V (*vs.* Eletrodo Reversível de Hidrogênio (RHE – *Reversible Hydrogen Electrode*)), respectivamente. Por outro lado, estudos anteriores relatam que a aplicação de eletrodos de Au e Ag é, em certa medida, limitada pela desativação da superfície eletrocatalítica em um período de tempo relativamente curto.[36] A causa dessa desativação ou envenenamento não é totalmente compreendida, no entanto, uma das hipóteses iniciais é que uma pequena porção do CO₂ é reduzida até carbono grafítico que é depositado na superfície do eletrocatalisador.[37] Esse envenenamento da superfície dificulta a recuperação do material, o que aumentaria o custo do processo.[38] Portanto, são desejados eletrocatalisadores de baixo custo baseados em materiais abundantes na terra. Uma alternativa interessante são eletrocatalisadores à base de carbono dopado com nitrogênio, semelhantes aos estudados para a reação de redução de oxigênio.[39–41] Este tipo de eletrocatalisador, tem se mostrado promissor para a CO₂RR em meio aquoso devido a seu baixo custo e seletividade até um produto determinado.[42–44]

Vários materiais de carbono dopado com diferentes concentrações e tipos de nitrogênio foram avaliados para a CO₂RR. Os materiais foram preparados a partir de diferentes precursores de nitrogênio e processos de pirólise a diferentes temperaturas.[21,45,46] No entanto, o papel das diferentes espécies de nitrogênio formadas durante a síntese permanece incerto. O debate surge da coexistência de vários tipos de nitrogênio presentes nos materiais, que têm sido sugeridos como locais ativos, incluindo nitrogênio piridínico, pirrólico e grafítico (figura 2).[44] Por exemplo, Sharma *et al.*[47] observou que a presença de N-grafítico e N-piridínico diminui o potencial de início da CO₂RR e aumenta a seletividade para CO até ~80% em comparação com nanotubos de carbono não dopados (CNTs – *Carbon Nanotubes*). Além disso, observaram que o conteúdo de N-pirrólico parece não ter efeito sobre a atividade para a CO₂RR. Os cálculos de Teoria Funcional de Densidade (DFT – *Density Functional Theory*) mostraram que a energia de formação de CO é menor no N-piridínico, seguida pelo N-pirrólico e N-grafítico. Os autores associam o resultado ao fato do N-piridínico ter um par solitário de elétrons que pode se ligar ao CO₂, enquanto no N-grafítico os elétrons estão localizados no orbital anti-ligação (π^*), tornando-os menos acessíveis. Ajayan e colaboradores [48] encontraram a mesma

tendência de reatividade dos nitrogênios presentes em CNTs, indicando que o local mais seletivo para a produção de CO é o N-piridínico, seguido pelo N-pirrólico e N-grafítico. Por outro lado, Xu *et al.* reportou que a corrente parcial do CO está diretamente correlacionada com a quantidade de N-grafítico presente nos CNTs. Usando curvas de Tafel e estudos de DFT, os autores relatam que a reação ocorre através da formação do ânion radical $\text{CO}_2^{\bullet-}$, espécie que é estabilizada pelos nitrogênios presentes. Foi encontrado que o N-grafítico é a espécie mais eficiente para este processo, seguida pelo N-piridínico e o N-pirrólico.[49]

Figura 2 – Representação esquemática dos diferentes tipos de nitrogênio formados durante a síntese de materiais de carbono dopado com nitrogênio.



Fonte: Adaptado das referências [21,45,50,51]

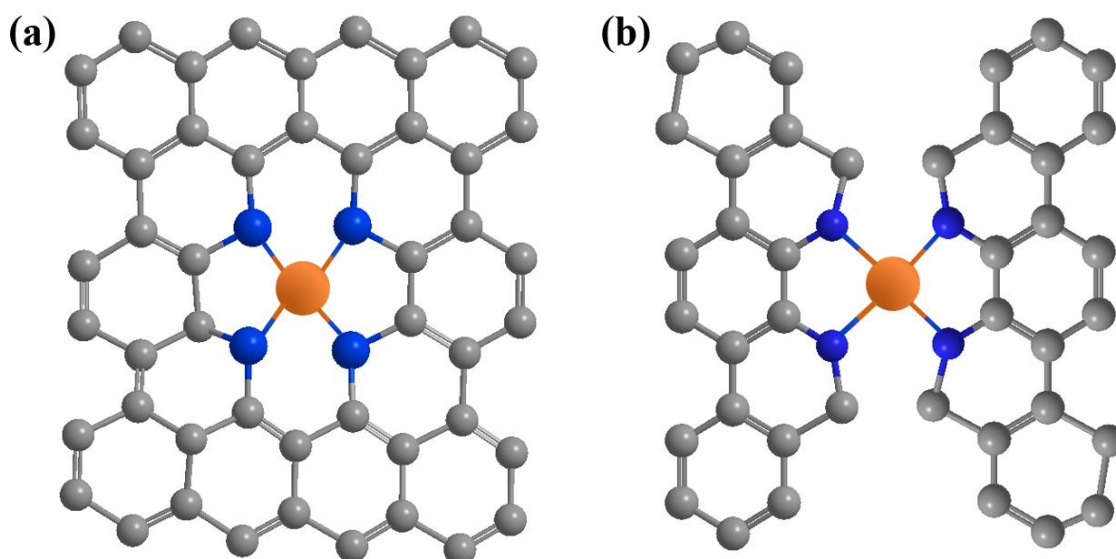
Cálculos de DFT para materiais baseados em grafeno dopado com nitrogênio foram realizados considerando o mecanismo da Figura 1. Os resultados indicaram que o $\text{HCOO}_{(\text{ads})}$ se liga aos locais tipo N-piridínicos e N-pirrólicos, enquanto na presença de locais tipo N-grafíticos, o $\text{HCOO}_{(\text{ads})}$ se liga ao carbono adjacente, que possui densidade de carga positiva.[52] Curiosamente, a adsorção do HCOO sobre o N-pirrólico é um processo exergônico. No entanto, a liberação subsequente de CO é uma etapa de dessorção não eletroquímica que possui uma barreira energética de $\sim 0,6$ eV independente do potencial aplicado. Os resultados também indicam que os sítios ativos para HER são os mesmos que para a CO_2RR , portanto os sítios N-piridínico e N-pirrólico tendem a ser passivados pelo $\text{H}_{(\text{ads})}$

fortemente ligado. No entanto, este processo é muito mais lento para o N-pirrólico devido a fácil adsorção de $\text{HCOO}_{(\text{ads})}$ o que leva à formação de CO e H_2O . [52] Com base nestes resultados, foram preparados CNTs dopados principalmente com N-pirrólico. O catalisador obtido apresentou boa atividade catalítica para a CO_2RR , suprimindo a HER, com uma eficiência faradaica máxima para CO de ~88% a -0,5 V (*vs.* RHE). [51] Outros resultados mostram que a seletividade de materiais de carbono dopados com nitrogênio pode ser alterada pelo efeito da curvatura ao comparar CNTs e folhas de grafeno. Assim, este último pode favorecer a formação de CO e HCOOH , enquanto que sobre os CNTs é possível a formação de HCHO e CH_3OH . [53]

De acordo com os estudos mencionados, a presença de átomos de nitrogênio tem uma influência positiva na CO_2RR , que conferem uma maior capacidade de ligação com as moléculas de CO_2 que promove a formação de CO. [54] Por outro lado, autores indicam que a presença de um centro metálico no material aumenta consideravelmente a atividade catalítica. [55,56] Neste contexto, Varela *et al.* [55,56] prepararam materiais tipo M-N-C (M = Fe, Mn, Co, Ni e Cu) derivados de polianilina. Foi observado que a natureza do metal dopante não tem uma correlação com a seletividade do eletrocatalisador e, portanto, foi sugerido que os nitrogênios coordenados ao metal determinam a seletividade da reação. Dentre os materiais estudados, os que contêm Fe e Ni se destacam por apresentar as maiores eficiências faradaicas com valores de 65% em -0,55 V e 85% em -0,78 V (*vs.* RHE), respectivamente. Resultados semelhantes foram obtidos por Hwang, que reportou a síntese de materiais tipo M-N-C (M = Fe, Co e Cu), onde o material com ferro apresentou a melhor eficiência faradaica para CO com um valor próximo de 80 % a -0,45 V (*vs.* RHE). Neste estudo, foi reportado que a relação (N-piridínico + N-grafítico) / N-pirrólico está positivamente relacionada à produção de CO, enquanto as quantidades totais de nitrogênio foram menos relevantes. [50] Materiais tipo Fe-N-C sobre um substrato de grafeno apresentaram alta eficiência faradaica na formação de CO com valores próximos a 80% a -0,6 V (*vs.* RHE). [57] Por meio de cálculos de DFT, os autores explicam que os sítios ativos são as estruturas de FeN_4 , enquanto que existe um efeito sinérgico entre os N-piridínicos, que ajudam a estabilizar a molécula de CO_2 , e os N-grafíticos, que ajudam a diminuir o sobrepotencial da reação. Estes resultados são consistentes com estudos de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS – *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), que indicaram os sítios FeN_x como os sítios dominantes na CO_2RR , sem ignorar as espécies de N-piridínico, que também contribuem na catalise geral da reação. [58]

Fontecave *et al.*[59] estudaram parâmetros estruturais que governam a seletividade da CO₂RR em materiais Fe-N-C em solução aquosa de NaHCO₃ 0,5 mol·L⁻¹. Como nos casos anteriores, os sítios FeN₄ foram identificados como os principais locais ativos para a redução seletiva de CO₂ em CO, enquanto as nanopartículas de Fe, que podem ser formadas durante a síntese do material, catalisam, principalmente, a HER. A partir deste estudo, o material com 0,5% de Fe provou ser o eletrocatalisador mais efetivo e seletivo, produzindo CO com uma eficiência faradaica de 80% em um potencial de -0,5 V (*vs.* RHE). A alta eficiência faradaica foi atribuída principalmente à presença de íons Fe dispersos atômica e na matriz de carbono dopada com N, ou seja, Fe(II)N₄ ou Fe(III)N₄ em estrutura quadrada-planar (Figura 3a). Em contraste, o material com 4% de Fe foi ativo para a HER, uma vez que apresentou principalmente nanopartículas metálicas ou carbetos de ferro (Fe₃C) em vez de FeN₄ dispersos na matriz de carbono. Além disso, foi reportado que,[59] ajustando a proporção entre a quantidade de sítios FeN₄ e a quantidade de nanopartículas de Fe, é possível controlar a relação entre CO e H₂ gerados, porém com seletividade menor quando o potencial é mais negativo. Por um procedimento semelhante, Li *et al.*[60] reportaram a síntese de materiais tipo M-N-C (M = Fe e Co), que mostraram eficiências faradaicas para CO com valores de 93% e 45% a -0,6 V (*vs.* RHE). Ao contrário de Fontecave *et al.*,[59] Li *et al.* propuseram que os sítios ativos para a CO₂RR são locais do tipo M-N₂₊₂-C₈ localizados na borda (Figura 3b), conectando duas camadas grafíticas adjacentes em vez de locais MN₄ em estrutura quadrada planar.

Figura 3 – Estruturas propostas para os sítios ativos (a) MN₄ e (b) M-N₂₊₂-C₈ pelos autores Fontecave e Li, respectivamente.



Fonte: Adaptado das referências [59] e [60]

De acordo com as considerações acima, elecatálisadores baseados em ferro coordenado por nitrogênio disperso em uma matriz de carbono foram descritos como uma alternativa promissora para a redução de CO₂ para CO. Entretanto, a atividade desta classe de materiais pode variar consideravelmente entre diferentes estudos[61] e pouco é conhecido sobre o efeito do teor de ferro e nitrogênio nos materiais e a influência na seletividade da reação em função dos ciclos de potencial. Portanto, é necessário explorar esta classe de materiais variando-se sistematicamente o conteúdo de Fe e N e monitorando os produtos gerados de maneira *on-line*. Deste modo, neste trabalho, eletrocatalisadores do tipo Fe-N-C foram avaliados para estudar o efeito do teor de ferro, nitrogênio e do potencial na atividade da CO₂RR.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar a atividade de materiais formados por ferro coordenado por átomos de nitrogênio inseridos em uma matriz de carbono como eletrocatalisadores para a reação de redução de CO₂ para CO.

2.2 Objetivos específicos

- Estudar o efeito da relação entre a quantidade de ferro e a quantidade de nitrogênio nos materiais sobre a CO₂RR
- Avaliar os materiais preparados como eletrocatalisadores na reação de eletrorredução de CO₂ para CO mediante espectrometria de massas diferencial eletroquímica;
- Determinar a eficiência faradaica dos eletrocatalisadores por experimentos de cromatografia gasosa.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Síntese dos eletrocatalisadores

Vários métodos químicos para sintetizar materiais tipo Fe-N-C foram reportados na literatura. Neste trabalho, os eletrocatalisadores do tipo Fe-N-C foram sintetizados seguindo uma modificação do método relatado por Chang.[40] Na síntese, 1,10-fenantrolina nonahidratada foi dissolvida em etanol, seguido de aquecimento até 70 °C e adição do sal do precursor metálico. Após 1 hora, foi adicionado carbono Black Pearls® 2000 e 4 horas depois o etanol foi evaporado. A agitação constante foi mantida em todas as etapas da síntese. Finalmente, o material resultante foi pirolisado a uma temperatura de 1050 °C em argônio (Ar) por 1 h, com uma taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹ até atingir a temperatura programada. Os materiais de referência foram preparados pelo mesmo procedimento, sem a adição de sal do metal ou do precursor do nitrogênio, para comparar e avaliar o efeito do metal e do nitrogênio na atividade catalítica e nos produtos obtidos.

O carbono Black Pearls® 2000 foi escolhido como suporte devido à sua alta área superficial (~1635 m²·g⁻¹),[62] o que contribui para uma maior dispersão dos átomos metálicos e ajuda impedir a formação de aglomerados metálicos. A 1,10-fenantrolina nonahidratada foi usada como precursor de nitrogênio, porque é uma molécula que forma um complexo onde os íons ferro são coordenados mediante ligações Fe-N.[63,64] Esta coordenação dos cátions metálicos com o ligante favorece a formação dos sítios ativos necessários para a reação, reduzindo a aglomeração e, portanto, a formação de nanopartículas indesejadas durante a etapa de pirolise.[63] A temperatura de pirólise foi determinada, considerando que quanto maior a temperatura do tratamento, maior o grau de grafitização do suporte, o que facilita a formação de sítios ativos para a CO₂RR.[65] Embora o tratamento a uma temperatura mais alta resulte em uma diminuição no teor total de N nos eletrocatalisadores,[65,66] isso não causa diminuição na atividade eletrocatalítica, evidenciando uma correlação positiva entre a eficiência faradaica e a temperatura de pirólise.[65]

Para estudar o efeito da relação entre a quantidade de ferro e a quantidade de nitrogênio nos materiais sobre a CO₂RR foram definidas relações molares estequiométricas dos compostos formados durante o processo e relações molares N:Fe onde o nitrogênio está em excesso. Durante a síntese, o complexo de ferro formado na solução foi o tris(1,10-fenantrolina) ferro

(II) ($\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ (phen = 1,10-fenantrolina)), onde o ferro é coordenado por 6 átomos de nitrogênio, portanto a relação molar N:Fe igual a 6 foi um dos valores escolhido para a síntese dos materiais. Por outro lado, a estrutura mais estável para os materiais depois da pirólise é FeN_4 , [41,67] de modo que também foi escolhida uma relação molar N:Fe igual a 4. Os valores para as relações molares onde o nitrogênio está em excesso foram escolhidas porque um dos materiais com maior eficiência para a produção de CO reportado na literatura possui uma relação molar N:Fe igual a 32. [59] Um material com essa composição também foi sintetizado nas condições mencionadas acima. Para avaliar o teor de metal, foram escolhidas 3 porcentagens em massa de Fe (antes da pirólise), estes foram 1%, 5% e 10%. Devido a que a fenantrolina possui 15.5% de nitrogênio na sua composição percentual não é possível preparar materiais com uma porcentagem maior de nitrogênio. Portanto a preparação de materiais com maior relação N:Fe foi limitada quando as porcentagens de Fe foram 5% e 10%. Os materiais sintetizados e estudados foram rotulados de acordo com a Tabela 1. Os valores correspondem as porcentagens em massa de ferro, nitrogênio e carbono no catalisador antes da pirólise.

Tabela 1 – Materiais preparados na primeira etapa do trabalho. Os sub-índices correspondem às porcentagens em massa dos elementos antes da pirólise.

Relação molar N:Fe	% Fe	%N	% C	Nome
Branco	0,0	0,0	100,0	C
Branco	2,0	0,0	98,0	Fe_2C_{98}
Branco	0,00	6,8	93,2	N_7C_{93}
4:1	1,1	1,1	97,8	$\text{Fe}_1\text{N}_1\text{C}_{98}$
4:1	5,0	5,0	90,0	$\text{Fe}_5\text{N}_5\text{C}_{90}$
4:1	9,9	9,9	80,2	$\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$
6:1	1,0	1,5	97,5	$\text{Fe}_1\text{N}_{1,5}\text{C}_{97,5}$
6:1	5,0	7,5	87,5	$\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$
12:1	1,0	3,0	96,0	$\text{Fe}_1\text{N}_3\text{C}_{96}$
12:1	5,0	15,0	80,0	$\text{Fe}_5\text{N}_{15}\text{C}_{80}$
28:1	1,2	6,7	92,1	$\text{Fe}_1\text{N}_7\text{C}_{92}$
32:1 (Literatura)	0,5	4,0	95,5	$\text{Fe}_{0,5}\text{N}_4\text{C}_{95,5}$

Fonte: Autoria própria

Como será discutido mais adiante, durante a síntese dos materiais com maior teor de ferro, formou-se um precipitado ao adicionar o sal do precursor metálico à fenantrolina. Em vista disso, dois materiais adicionais foram preparados a partir da síntese do material $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$. Antes de adicionar carbono Black Pearls, o precipitado formado foi separado da solução, lavado com etanol frio e armazenado. À solução resultante do processo de filtração, foi adicionado o carbono Black Pearls, continuando as etapas de síntese até a etapa da pirólise, no entanto, a quantidade de complexo e/ou ferro que permaneceram na solução não foram determinadas. Este material foi nomeado como FeNC-filtrado. De acordo com o reportado na literatura, o precipitado separado da solução corresponde ao complexo $(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_2$, assim uma quantidade deste complexo foi adicionada a uma dispersão de carbono Black Pearls em etanol para obter um material com 1% de ferro em massa. Tal como nos processos anteriores, 4 horas depois, o solvente foi evaporado e o material resultante foi pirolisado durante uma hora a $1050\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de argônio. Isso foi feito para identificar se o complexo $(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_2$ formado antes da adição do carbono é precursor de sítios FeN_4 ativos para a CO_2RR . Caso contrário, identificar as espécies formadas e avaliar se a separação do complexo durante o processo de síntese é favorável para o catalisador final quanto à CO_2RR . Este material foi nomeado como $\text{Fe}_2(\text{phen})_4\text{C}$.

Por outro lado, vários relatos na literatura apontam como última etapa da síntese de materiais tipo Fe-N-C um tratamento com ácido concentrado com o fim de remover as nanopartículas formadas durante a pirolise.[39,61] Portanto, os materiais $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$ e $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{20}$ foram escolhidos para passar para uma última etapa de síntese. O processo consistiu em lavar o eletrocatalizador em ácido sulfúrico $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a uma temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas em um sistema com refluxo. Os materiais foram filtrados e subsequentemente lavados com água mili-Q até o pH da água de lavagem ser igual a 7. Finalmente, os materiais foram secos na estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 h. Estes materiais foram rotulados como $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}\text{H}^+$ e $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{20}\text{H}^+$.

3.2 Caracterização dos eletrocatalisadores

3.2.1 Espectroscopia no ultravioleta - Visível

Para confirmar a formação do complexo entre o ferro e a fenantrolina durante a síntese, medidas de Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-Vis – *Ultraviolet-Visible Spectroscopy*) foram realizadas. Para isso, soluções equivalentes as formadas na síntese de três materiais com 1%, 5% e 10% de ferro foram preparadas e diluídas em etanol na proporção 1:10. As medidas foram feitas em um espectrofotômetro marca Shimadzu modelo UV-2600 usando uma célula de quartzo de 1 cm de largura e etanol puro como branco. Os espectros foram realizados em uma faixa de comprimento de onda de 300 a 800 nm.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A presença de partículas metálicas foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM – *Transmission Electron Microscopy*) em um microscópio marca JEOL, modelo JEM2100 LaB6 – 200 kV. As amostras foram preparadas dispersando o material catalisador em isopropanol por banho em ultrassônico, posteriormente o material foi depositado sobre uma grade de Cu e seco por pelo menos 2 dias a temperatura ambiente.

3.2.3 Difração de Raios X

A presença de fases cristalinas dos materiais foi determinada por Difração de Raios X (XRD – *X-ray Diffraction*) em um equipamento marca Bruker – modelo D2 operando a temperatura ambiente em um intervalo de 10 a 100° com uma velocidade de varredura de 1,0°·min⁻¹ com radiação K α do Cu ($\lambda = 0,1593$ nm). Para identificar as fases cristalinas, os difratogramas obtidos foram comparados com difratogramas padrões usando o programa *Crystallographica Search-Match*. Para o estudar o efeito dos ciclos de potencial, o material com maior teor de ferro foi analisado mediante XRD. Para isso, dois eletrodos foram preparados depositando o material a traves de uma tinta sobre uma camada difusora de carbono (GDL – *Gas Diffusion Layer*). Detalhes da preparação da tinta são mostrados na secção sobre experimentos eletroquímicos. Assim, Um dos eletrodos foi tratado mediante voltametria cíclica entre 0,5 V e -1,0 V (vs. RHE) nas condições eletroquímicas detalhadas na próxima secção. Finalmente, os espectros de XRD para ambos eletrodos foram obtidos nas condições antes mencionadas.

3.2.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

A técnica Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) foi usada para determinar a composição química da superfície do catalisador, o estado de oxidação do metal e a variedade de espécies de nitrogênio presentes. As medidas foram feitas com um equipamento Omicron-Scienta associado ao Grupo de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas – NACA. A análise dos dados foi realizada no software CASA XPS.

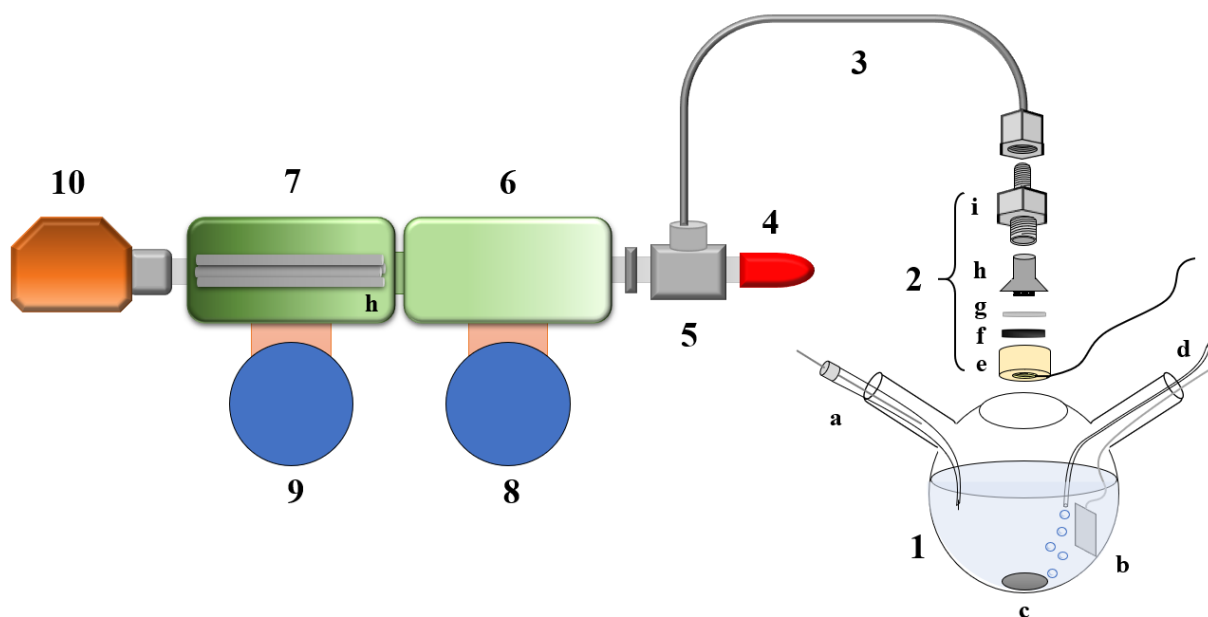
3.3 Experimentos eletroquímicos com espectrometria de massas diferencial eletroquímica

Para realizar os experimentos eletroquímicos, foi desenvolvida uma nova configuração para a interface entre a célula eletroquímica e a sonda que leva os produtos para serem detectados mediante espectrometria de massas. O sistema desenvolvido neste trabalho permite a detecção dos produtos de uma maneira fácil e reprodutível, além da versatilidade, que permite avaliar uma ampla gama de eletrocatalisadores que podem ser montados em conjunto com interface. Isso inclui materiais suportados em carbono, materiais *bulk*, folhas metálicas, materiais em pó, eletrodepósitos, etc. Por outro lado, o sistema desenvolvido pode ser usado como sistema de detecção para processos eletroquímicos realizados em um eletrodo externo à interfase, é o caso de superfícies condutoras e fotocatalisadores, onde o sistema de detecção pode ser aproximado para levar os produtos gerados no processo eletroquímico para o detector do espectrômetro de massas. A configuração foi projetada para favorecer a eliminação de bolhas que podem se formar na superfície por acumulação de um produto em fase gasosa, impedindo a diminuição da área ativa do eletrodo.

Os experimentos de eletroredução de CO_2 foram realizados em um potenciostato da marca Autolab, modelo PGSTAT204, utilizando uma célula eletroquímica composta por três eletrodos em uma solução de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ saturada com CO_2 , sob borbulhamento constante do gás. Uma placa de Pt foi usada como contra eletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl/ Cl^- (KCl_{sat}) como referência. Neste trabalho, todos os potenciais apresentados foram convertidos para

a escala RHE. Para preparar o eletrodo de trabalho, uma dispersão do material na proporção 10 mg de catalisador para 1 mL de isopropanol mais 30% em massa de catalisador de Nafion® foi preparada usando um banho ultrassônico. Subsequentemente, uma quantidade da dispersão equivalente a 2 mg de catalisador foi depositada em uma superfície circular de GDL com 0,9 cm de diâmetro. Em seguida, foi montado em duas membranas de politetrafluoroetileno (PTFE) com o mesmo formato e uma placa porosa de aço, que servem para separar o eletrólito do alto vácuo, permitindo a passagem dos produtos gasosos, o que permite a análise *on-line* das espécies gasosas produzidas na interface do espectrômetro e a célula eletroquímica. Nas medições subsequentes, foram utilizadas fita de cobre e fita de alumínio, as quais foram perfuradas e limpas em ácido sulfúrico $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em vez de GDL no mesmo formato. (A Figura 4 mostra um esquema do sistema usado para as medidas de Espectrometria de Massas Diferencial Eletroquímica (DEMS – *Differential Electrochemical Mass Spectrometry*)). Os catalisadores mais ativos foram determinados por voltametria cíclica e cronoamperometria. As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em uma faixa de potencial de 0,5 V até -1,0 V a uma velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. As cronoamperometrias foram realizadas em potenciais constantes entre 0,0 e -1,0 V por 10 minutos, variando o potencial em -0,1 V. Em todos os experimentos, as respostas de corrente faradaica e de corrente iônica da espectrometria de massas para os valores da razão massa/carga, m/z , igual a 2 (hidrogênio), 15 (metano), 26 (etileno), 28 (monóxido de carbono) e 44 (dióxido de carbono) foram gravadas simultaneamente, sincronizadas ao potencial.

Figura 4 – Representação esquemática da célula eletroquímica acoplada ao sistema de DEMS on-line (1) Célula eletroquímica; a) eletrodo de referência; b) contraeletrodo; c) agitador magnético; d) borbulhamento de CO₂; (2) interface célula eletroquímica – sonda DEMS; e) peça de Peek e contato elétrico; f) suporte como o catalizador; g) membrana de PTFE; h) frita de aço; i) conexão metálica; (3) sonda; (4) Válvula principal; (5) conector e sistema de pré-vácuo; (6) pré-câmara; (7) câmara principal; h) analisador de quadrupolo; (8,9) bombas turbomoleculares; (10) unidade eletrônica de controle do espectrômetro de massas.



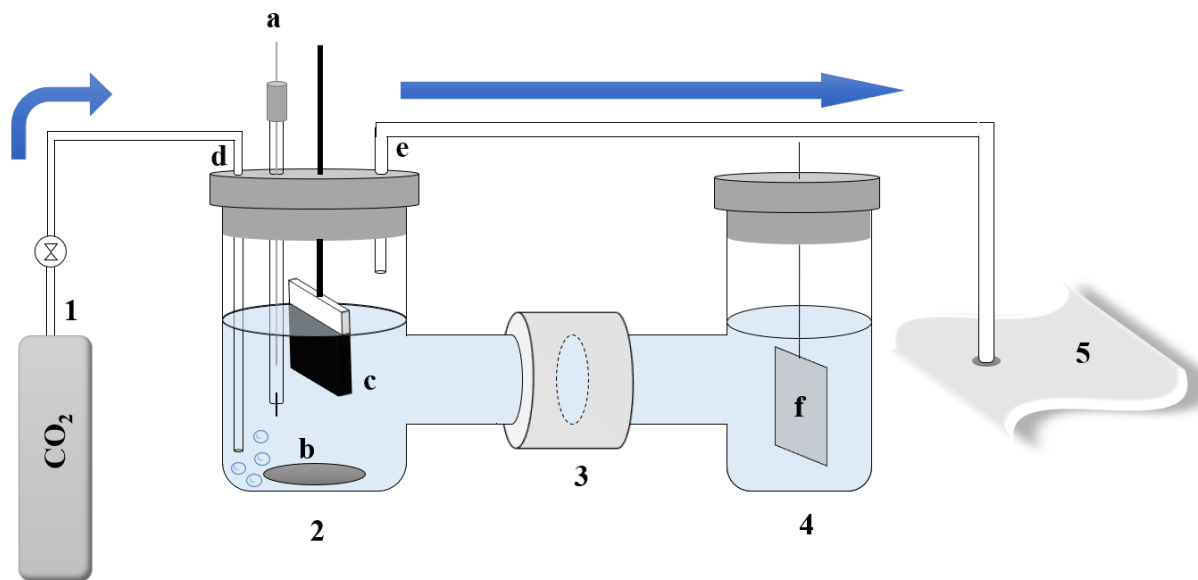
Fonte: Autoria própria

3.4 Quantificação dos produtos por cromatografia gasosa

A análise por cromatografia gasosa para os eletrocatalisadores mais ativos foi realizada utilizando uma célula do tipo H, na qual os compartimentos anódico e catódico foram separados por uma membrana de Nafion® 115, utilizando um potenciostato / galvanostato EG&G modelo 273A. Um eletrodo de Ag/AgCl/Cl⁻(KCl sat) foi usado como referência e uma placa de Pt como contra eletrodo. Uma placa de carbono vítreo de 1,5 x 2,5 cm foi usado como eletrodo de trabalho, sobre a qual foi depositada uma quantidade de catalisador equivalente a 2 mg·cm⁻² nas duas superfícies laterais. Antes de cada medida, o eletrólito foi saturado com CO₂ e o borbulhamento constante foi mantido durante todo o experimento. Os experimentos foram realizados acumulando o gás da saída do compartimento catódico em sacos de amostragem de gás que logo foi injetado num cromatógrafo de gás (Shimadzu GC-2014), com válvula de

injeção automática. A separação foi feita em uma coluna carboxen 1010 com comprimento de 30 m e diâmetro interno de 0,53 mm. Um Detector de Ionização de Chama (FID – *Flame Ionization Detector*) foi usado para detectar as espécies carbonadas e um Detector de Condutividade Térmica (TCD – *Thermal Conductivity Detector*) para a detecção do H₂. Durante as cronoamperometrias, foram aplicados 5 potenciais diferentes, entre -0,6 e -1,0 V, por 1 hora, e os produtos foram coletados do minuto 30 até o minuto 60. Um esquema do sistema usado para a acumulação do gás é apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Representação esquemática da célula eletroquímica usada para as medidas no cromatógrafo de gás. (1) tanque de CO₂; (2) compartimento catódico; a) eletrodo de referência; b) agitador magnético; c) eletrodo de trabalho; d) borbulhamento de CO₂; e) saída do compartimento catódico; (3) membrana de Nafion® 115; (4) compartimento anódico; f) contraeletrodo; (5) Saco de amostragem de gás.



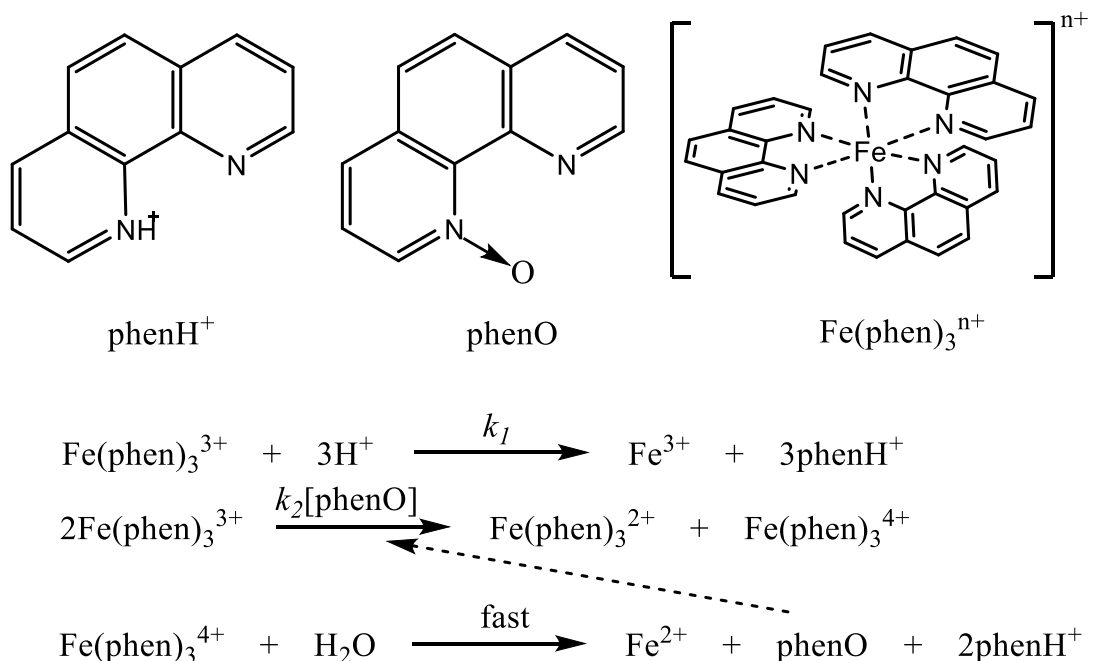
Fonte: Autoria própria

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Sínteses dos materiais Fe-N-C

No processo de síntese, ao misturar o nitrato de Fe(III) com 1,10-fenantrolina, a cor amarela característica do sal muda para laranja-vermelho, indicando que o complexo formado é o $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ e não o $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$, que apresenta uma coloração azul.[64,68–70] De acordo como a literatura, o último só pode ser obtido só a partir da oxidação do primeiro. A redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} deve-se à forte natureza oxidante do complexo $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$, [64,71] que, na presença de etanol, o solvente usado na síntese, é imediatamente reduzido para formar o complexo $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$. [72] O grupo de Beller[64] propôs uma rota de reação para a redução do $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ em meio ácido, onde o complexo $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, íons Fe^{2+} e o complexo phenO são os produtos finais (figura 4). A espécie phenO tem um papel catalítico na reação, uma vez que pode ser oxidada em um radical que, em seguida, pode oxidar o $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ para o intermediário $\text{Fe}(\text{phen})_3^{4+}$. Quando durante a síntese é adicionado um excesso de fenantrolina, estas espécies podem reagir com os íons Fe^{2+} formando o complexo $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, evitando assim, que os íons metálicos livres em solução sejam reduzidos e se aglomerem no momento da pirolise para formar nanopartículas

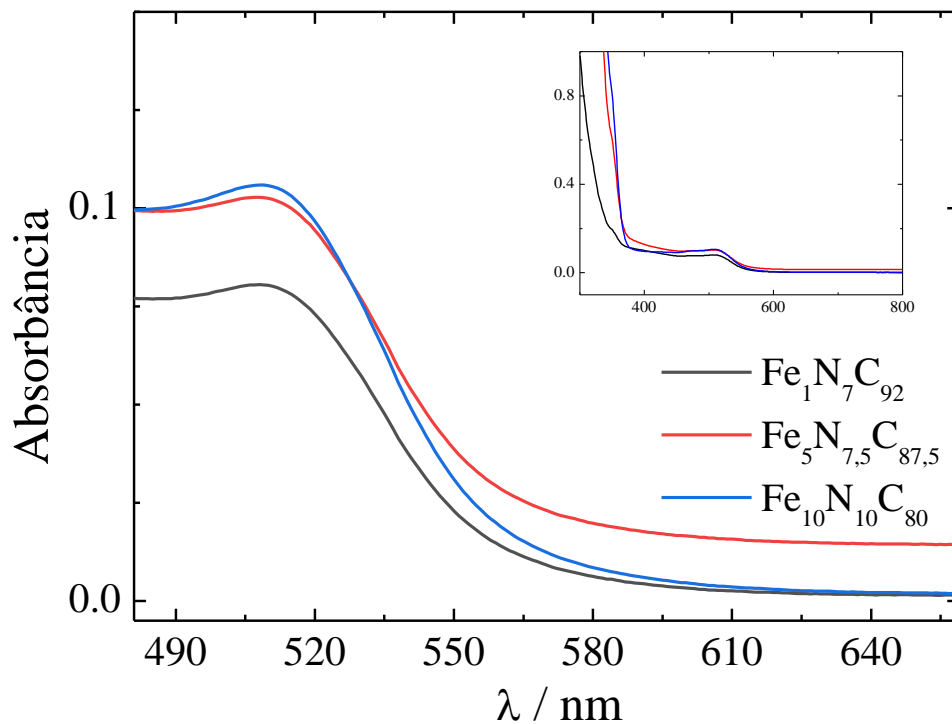
Figura 6 – Rota de decomposição de complexo $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ em função da concentração de phenO em meio ácido.



Fonte: Adaptado a partir da referência [64].

A formação do complexo $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ foi corroborada mediante medidas de UV-vis, apresentada na Figura 7. Os espectros apresentam duas bandas de absorção principais, a primeira no menor comprimento de onda (~ 300 nm) no início do espectro, associada à transição de maior energia entre orbitais $\pi \rightarrow \pi^*$ da fenantrolina formando o complexo metálico.[73,74] A segunda banda é característica do complexo $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ e aparece a ~ 510 nm.[64,73] Essa banda está associada a transferência de carga do metal para o ligante, que ocorre entre o orbital d do metal e o orbital molecular $\pi(9)$ da fenantrolina, isto é, $d \rightarrow \pi(9)$.[73,74]

Figura 7 – Espectros UV-vis para as soluções formadas na primeira etapa da síntese dos materiais $\text{Fe}_1\text{N}_7\text{C}_{92}$, $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$ e $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$. As soluções foram diluídas numa relação 1:10 em etanol. A gráfica principal corresponde à ampliação da zona onde a banda de absorção do complexo é observada, enquanto que a gráfica inserida corresponde ao espectro completo obtido no experimento.



Fonte: Autoria própria

Na síntese dos materiais com maior quantidade de ferro (5% e 10%), ao misturar o nitrato de ferro (III) com a 1,10-fenantrolina, observou-se precipitação de um sólido de cor marrom na solução. Vários autores reportam que, misturando-se diretamente íons Fe^{3+} com 1,10-fenantrolina, o complexo marrom formado contém dois átomos de ferro[69,70,74] unidos

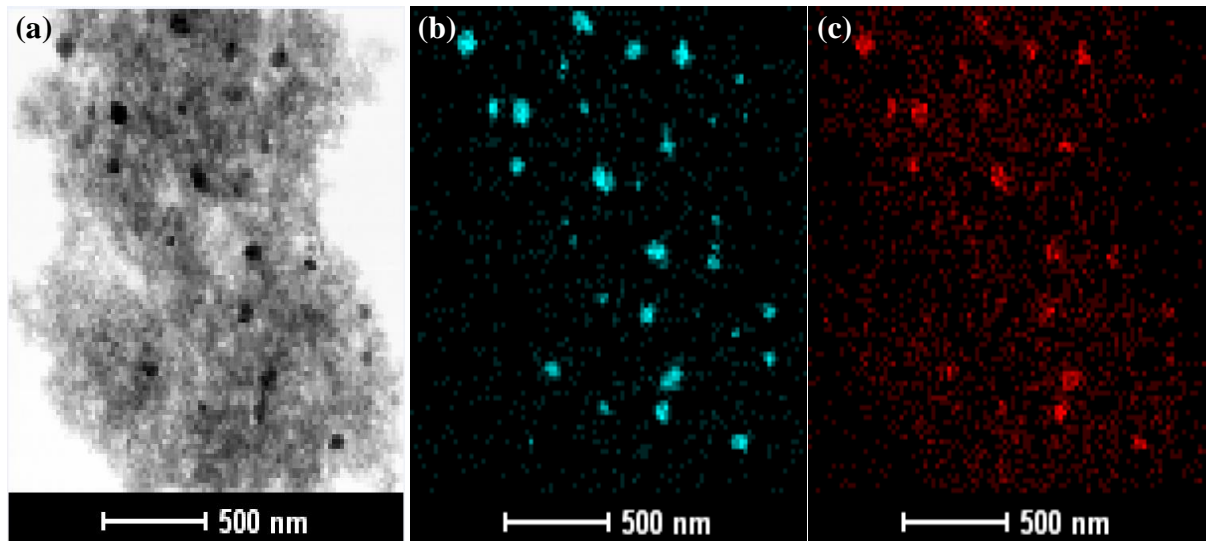
por um átomo de oxigênio em uma estrutura simétrica.[74] Nesse caso, a fórmula condensada atribuída pela literatura ao complexo formado é $(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_2$. [75]

4.2 Caracterização física dos materiais

Os resultados obtidos por TEM mostram que, para materiais sem a presença do metal, apenas aglomerados de carbono foram observados, como mostrado nas Figuras S1 e S2 para C e N_7C_{93} apresentadas no material suplementar (todas as figuras numeradas com a letra S antes do número são apresentadas na seção 7 neste documento). Para o material Fe_2C_{98} (Figura S3), observa-se que, embora a quantidade de metal seja apenas 2%, há uma formação de partículas metálicas, sendo que a maior parte está encapsulada por carbono, conforme destacado na Figura S3c. O material do tipo Fe-N-C com menor teor de Fe, $\text{Fe}_{0,5}\text{N}_4\text{C}_{95,5}$, não apresentou partículas metálicas (Figura S4), com resultados semelhantes aos apresentados para C e N_7C_{93} . As imagens de TEM de materiais com 1% de Fe mostram que há uma formação mínima de partículas metálicas, uma vez são observadas em apenas uma das várias seções analisadas (figuras S5 a S8). Quando o teor de ferro é aumentado para 5% e 10% (figuras S9 a S11), as imagens TEM mostraram vários aglomerados de metal e carbono, onde, diferente dos materiais com menor quantidade de ferro, as partículas parecem estar expostas na superfície. Nas imagens de TEM para o material $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}\text{H}^+$ (figura S12) apenas foi possível identificar a presença de partículas com encapsulamento por camadas de carbono grafitico. Estes resultados mostram a alta estabilidade das partículas encapsuladas, pois permanecem remanescentes, mesmo após tratamento ácido prolongado e alta temperatura. No entanto, óxidos e partículas de Fe não encapsuladas são removidos durante o tratamento ácido. No caso do material FeNC-filtrado, as imagens de TEM (figura S13) mostraram que a formação de partículas é baixa e várias estão encapsuladas, o que significa que a separação do precipitado melhora o material diminuindo a formação de partículas metálicas em relação ao material onde precipitado não foi separado. Para comprovar que o precipitado favorece a formação de partículas metálicas, foram obtidas imagens de TEM para o material $\text{Fe}_2(\text{phen})_4\text{C}$ (Figura S14). Os resultados mostraram que uma grande quantidade de partículas é formada e que, além disso, não estão encapsuladas por uma camada de carbono, como no caso dos materiais com igual quantidade de ferro (1%) apresentados nas Figuras S5 a S8. Um mapeamento mediante Energia Dispersiva de Raios X (EDS – *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*), em uma das áreas em que as partículas são observadas, mostra que a maioria é composta principalmente por óxido de ferro, uma vez que

há sobreposição espacial dos sinais de EDS (Figura 8). Isso indica que o principal precursor para a formação de partículas de óxido de ferro durante a pirólise pode ser o complexo $(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_2$.

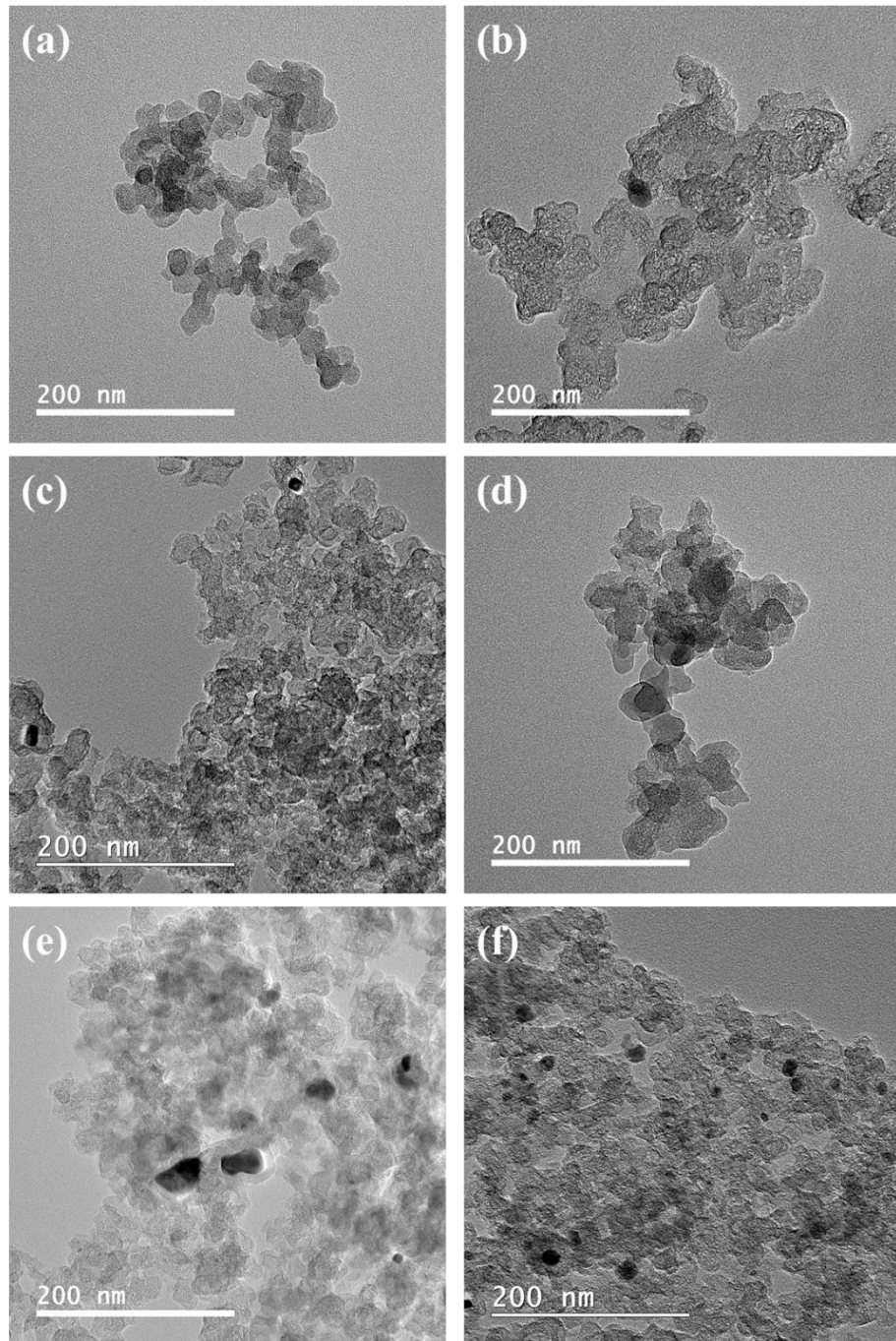
Figura 8 – (a) Imagem de TEM do material $\text{Fe}_2(\text{phen})_4\text{C}$; (b) e (c) Mapas obtidos por EDS correspondentes à imagem em (a) dos elementos ferro e oxigênio, respectivamente.



Fonte: Autoria própria

A Figura 9 mostra as imagens de TEM numa magnificação de 200 nm para os materiais a) C; b) $\text{Fe}_{0,5}\text{N}_4\text{C}_{95,5}$; c) $\text{Fe}_1\text{N}_1\text{C}_{98}$; d) $\text{Fe}_1\text{N}_7\text{C}_{92}$; e) $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$; f) $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$, onde se observa que à medida que a quantidade de metal no material aumenta, a tendência de formar partículas e aglomerados metálicos é maior. Conforme observado na tendência geral nas imagens mostradas para todos os materiais anteriores.

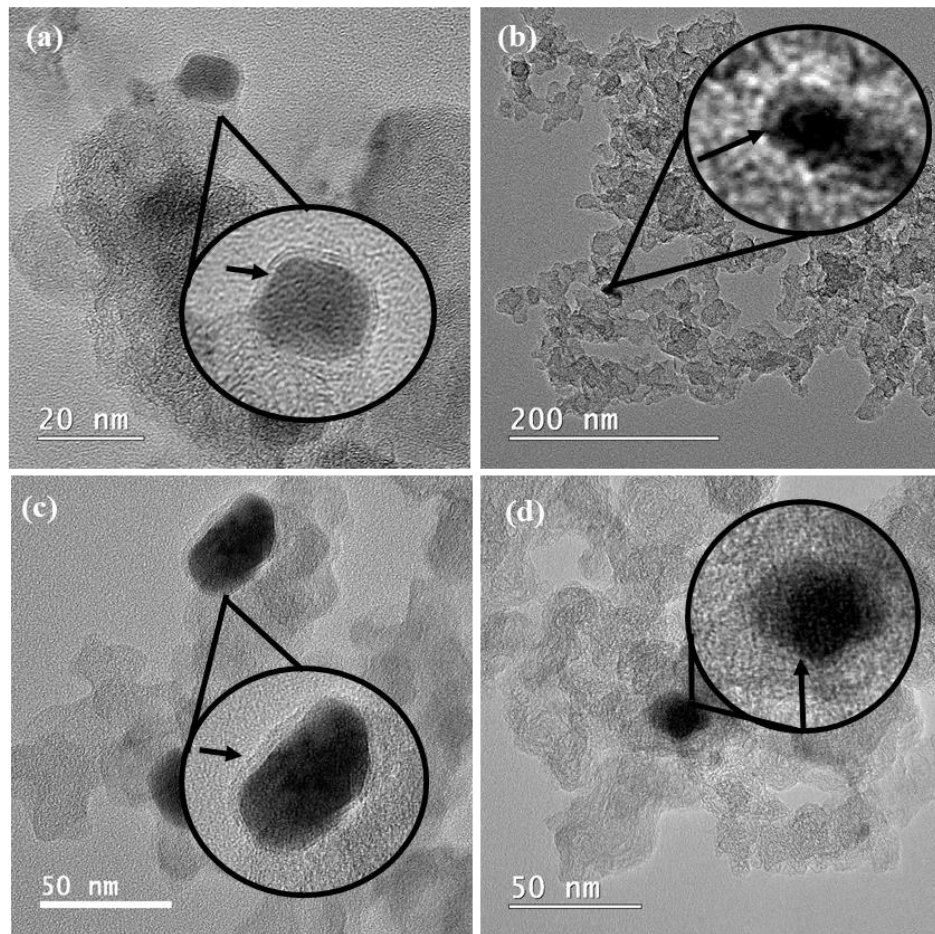
Figura 9 – Microscopias eletrônicas de transmissão para os materiais a) C; b) $\text{Fe}_{0,5}\text{N}_4\text{C}_{95,5}$; c) $\text{Fe}_1\text{N}_1\text{C}_{98}$; d) $\text{Fe}_1\text{N}_7\text{C}_{92}$; e) $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$ e f) $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$ numa magnificação de 200 nm.



Fonte: Autoria própria

A Figura 10 mostra algumas das partículas metálicas encapsuladas por carbono mencionadas acima para os materiais $\text{Fe}_1\text{N}_1\text{C}_{98}$; $\text{Fe}_1\text{N}_{1,5}\text{C}_{97,5}$; $\text{Fe}_1\text{N}_7\text{C}_{92}$ e $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}\text{H}^+$. Isso indica que a formação de partículas encapsuladas é favorecida quando a quantidade de ferro é baixa.

Figura 10 – Microscopias eletrônicas de transmissão para os materiais a) $\text{Fe}_1\text{N}_1\text{C}_{98}$; b) $\text{Fe}_1\text{N}_{1,5}\text{C}_{97,5}$; c) $\text{Fe}_1\text{N}_7\text{C}_{92}$; d) $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}\text{H}^+$ destacando a formação de partículas metálicas encapsuladas por camadas de carbono

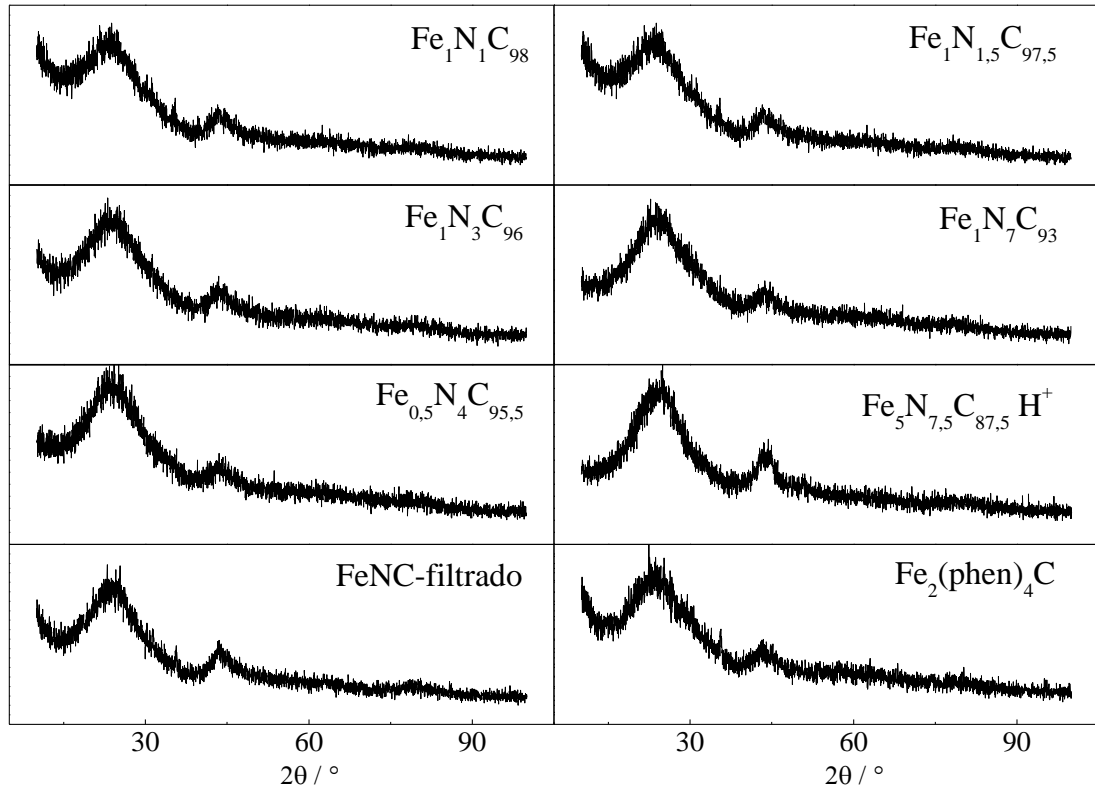


Fonte: Autoria própria

Com o objetivo de identificar as fases das partículas metálicas formadas durante a síntese, análises por XRD foram realizadas em cada material. A Figura 11 mostra os espectros para os materiais $\text{Fe}_1\text{N}_1\text{C}_{98}$, $\text{Fe}_1\text{N}_{1,5}\text{C}_{97,5}$, $\text{Fe}_1\text{N}_3\text{C}_{96}$, $\text{Fe}_1\text{N}_7\text{C}_{92}$, $\text{Fe}_{0,5}\text{N}_4\text{C}_{95,5}$, $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}\text{H}^+$, FeNC -filtrado e $\text{Fe}_2(\text{phen})_4\text{C}$ e a Figura S15 mostra os espectros tomados para os brancos Fe_2C_{98} , N_7C_{93} e C. Todos os espectros apresentam apenas dois picos largos de reflexão correspondentes a domínios grafiticos nanométricos de materiais de carbono.[59] Estes resultados são consistentes com os resultados obtidos nas imagens de TEM, onde materiais com 1% de Fe não foi observada uma quantidade significativa de partículas. No caso do material lavado com ácido ($\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}\text{H}^+$), as partículas mostraram encapsulamento por uma camada de carbono grafitico; portanto, nos espectros não são esperados picos correspondentes a fases cristalinas metálicas. No entanto, nos difratogramas apresentados na Figura 12 para os materiais

$\text{Fe}_5\text{N}_5\text{C}_{90}$, $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$ e $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$, foi evidente o aparecimento de picos correspondentes a diferentes fases cristalinas.

Figura 11 – Difratogramas de Raios X para os materiais que não apresentam fases cristalinas.

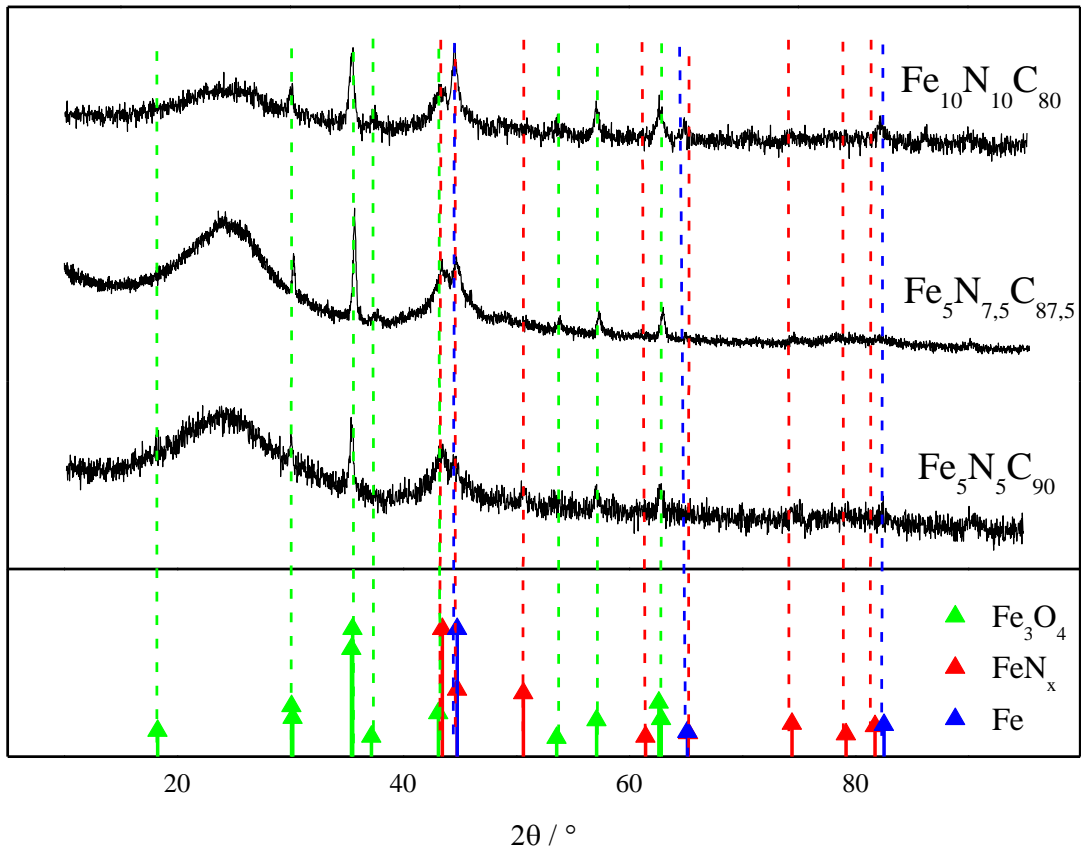


Fonte: Autoria própria

Para os materiais com 5% de Fe, os picos de reflexão foram atribuídos ao ferro metálico, nitreto de ferro (FeN_x) e óxido de ferro (Fe_3O_4). Para o material $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$, o espectro foi semelhante aos materiais anteriores, no entanto, a fase cristalina atribuída ao FeN_x não foi observada. A diferença nos espectros está nos picos com um valor de 2θ igual a $43,2^\circ$ e $44,7^\circ$, correspondentes às fases cristalinas FeN_x e Fe, respectivamente. Se ambas espécies (FeN_x e Fe) estivessem presentes no material, as intensidades relativas deveriam ser semelhantes. No entanto, no material $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$, a intensidade do pico a $43,2^\circ$ é muito menor que a do pico a $44,7^\circ$ indicando que a fase FeN_x não está presente. Por outro lado, o material $\text{Fe}_5\text{N}_{15}\text{C}_{80}$ apresentou um espectro com picos atribuídos ao ferro metálico, Fe_3O_4 e Fe_3C (Figura S16). No espectro, os dois picos amplos característicos dos domínios grafiticos não são observados, devido a que a síntese do material não foi bem-sucedida, porque a quantidade de carbono

necessária para preparar o material é muito baixa, fazendo com que o produto final fosse vitrificado. Isso demonstra a importância do suporte de carbono para formar as estruturas organizadas no momento da pirólise.

Figura 12 – Difratomogramas de Raios X para os materiais $\text{Fe}_5\text{N}_5\text{C}_{90}$, $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$, $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$.



Fonte: Autoria própria

Para a caracterização por XPS, foram escolhidas as amostras $\text{Fe}_1\text{N}_7\text{C}_{92}$, $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$ por serem materiais com boa atividade e estabilidade para a CO_2RR e o material $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$ que apresenta atividade, mas não estabilidade na produção de CO , como será discutido nas próximas seções. Isso foi feito com o objetivo de comparar e entender o que torna um material mais ativo que outro para a CO_2RR . Para cada amostra, foram obtidos um espectro XPS de baixa resolução no intervalo de energias de ligação (BE – *Binding Energy*) de 0 até 1200 eV e espectros de alta resolução correspondentes a N 1s (392 – 412 eV) e Fe 2p (701 – 741 eV). A análise dos espectros foi realizada usando uma linha de base do tipo *Shirley*, que melhor se ajusta à distinção entre os picos de fotoelétrons e o fundo de espalhamento inelástico. Para obter um

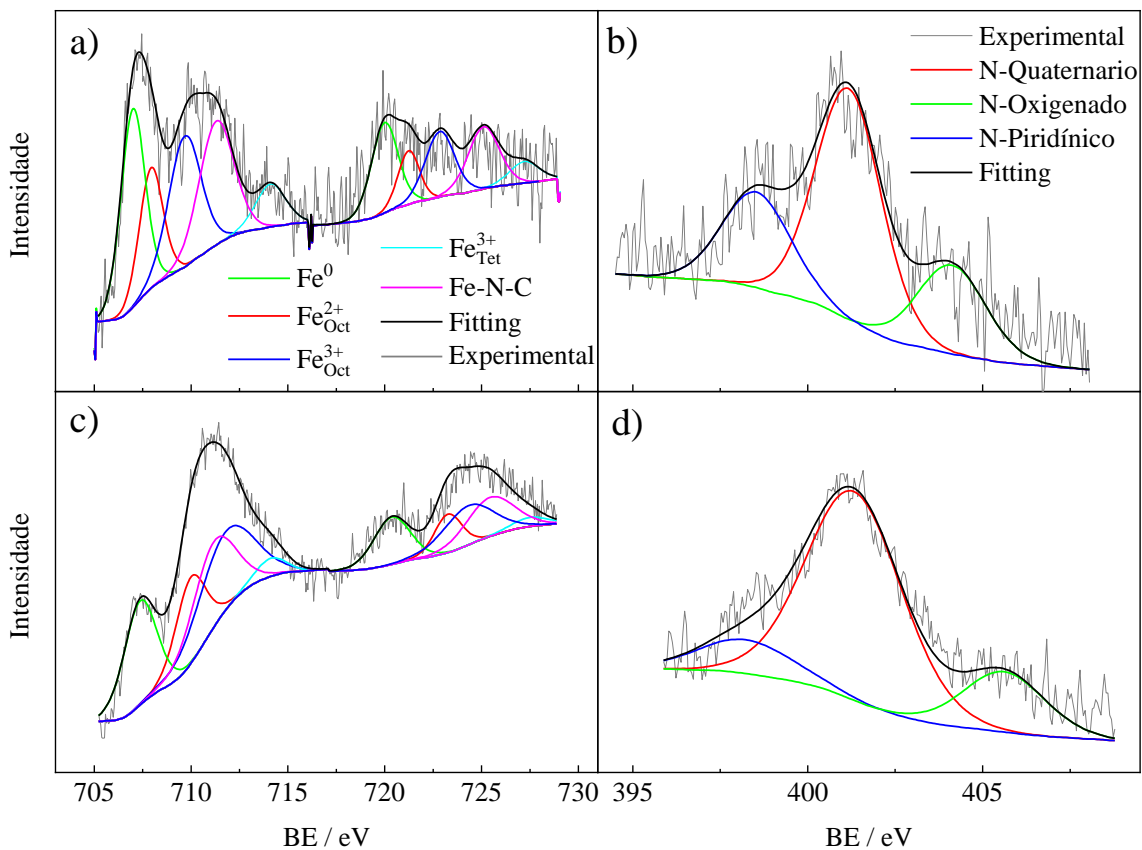
ajuste razoável, os picos foram ajustados usando uma função analítica assimétrica dada pela convolução de uma função Gaussiana e uma função Lorentziana em uma razão 70:30 (GL=30), valor que é usado comumente para análises de espectros de XPS.

A Figura 13 mostra os espectros N 1s e Fe 2p para os materiais $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$ e $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$. Os espectros N 1s e Fe 2P para o material $\text{Fe}_1\text{N}_7\text{C}_{92}$ não apresentaram picos diferenciáveis da linha de base e, portanto, não foi possível determinar a composição porcentual das diferentes espécies presentes no material. Provavelmente, isto se deve à formação mínima de partículas metálicas encapsuladas (como observado por TEM e XRD) e que a quantidade de ferro e nitrogênio que forma as ligações Fe-N pode ser baixa comparado com a grande quantidade de carbono na amostra, que faz com que o espectro apresente sinais não diferenciáveis do ruído nos espectros para ferro e nitrogênio.

O espectro N 1s para o material $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$ (Figura 13b) apresenta 3 picos em 398,5, 401.2 e 404.1 eV correspondentes a N-piridínico, N-quaternário e N-oxigenado, respectivamente. O espectro para o material $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$ (Figura 13d) apresentou a mesma quantidade de picos nos valores de BE iguais a 398,2, 401,3 e 405,6 eV, correspondentes às mesmas espécies do material anterior. Os valores de BE encontrados para as diferentes espécies, estão dentro da faixa reportada na literatura para estas espécies neste tipo de materiais.[76–80] Para a análise dos espectros de Fe 2p (Figuras 13a e 13c), foram usadas duas regiões localizadas entre ~729 até ~716 eV e ~716 até ~705 eV, correspondentes as regiões para Fe 2p_{1/2} e Fe 2p_{3/2}, respectivamente. Assim, o espectro experimental de Fe 2P pode ser ajustado usando 5 picos na região p_{3/2} e seus picos correspondentes com a metade da intensidade na região p_{1/2}, cada um separado por valores de BE próximos dos valores reportados pelo Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST – *National Institute of Standards and Technology*). Esses picos são correspondentes as espécies de Fe presentes no Fe_3O_4 e ao ferro metálico, observados por XRD, e às ligações Fe-N atribuídas às espécies Fe-N-C devido a seu valor de BE reportado na literatura.[80–82] Nos espectros não foram encontrados picos satélites, o que está de acordo com o relatado anteriormente para as espécies presentes.[83] O Fe^0 foi encontrado em valores de BE iguais a 706.9 e 707.9 eV, os picos encontrados em 711.3 e 711.2 foram atribuídos à ligação Fe-N-C[80–82] para os materiais $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$ e $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$, respectivamente. No caso do Fe_3O_4 (magnetita), também expresso como $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, foram encontrados 3 picos na região p_{3/2} com valores de BE iguais a 707,9, 709,6 e 714,1 eV para o material $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$ e a 709,9, 711,7 e 714,1 eV para o $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$ correspondente as espécies $\text{Fe}_{\text{oct}}^{2+}$, $\text{Fe}_{\text{oct}}^{3+}$, $\text{Fe}_{\text{tet}}^{3+}$, respectivamente.[84] Estas espécies de ferro são encontradas pelo fato da magnetita ser formada

por ferro em seus dois estados de oxidação, Fe^{2+} e Fe^{3+} . Na estrutura de espinélio inverso da magnetita, os cátions de ferro são alojados nos espaços intersticiais, onde os íons Fe^{3+} estão localizados especificamente nas posições tetraédricas, enquanto os íons Fe^{3+} e Fe^{2+} estão igualmente distribuídos nas posições octaédricas.[85] Isso dá origem diferentes ambientes eletrônicos para cada espécie gerando três sinais diferentes. Os picos com seus respectivos valores de BE são resumidos nas Tabelas 2 e 3.

Figura 13 – Espectros XPS de alta resolução Fe 2p e N 1s para os materiais: a,b) $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$ e c,d) $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$.



Fonte: Autoria própria

Tabela 2 – Valores de BE obtidos dos espectros XPS de alta resolução de N 1s para os materiais: Fe₅N_{7,5}C_{87,5} e Fe₁₀N₁₀C₈₀.

Material	BE Distribuição N 1s		
	N piridínico	N quaternário	N oxigenado
Fe ₅ N _{7,5} C _{87,5}	398,5	401,2	404,1
Fe ₁₀ N ₁₀ C ₈₀	398,2	401,3	405,6

Fonte: Autoria própria

Tabela 3 – Valores de BE obtidos dos espectros XPS de alta resolução de Fe 2p para os materiais: Fe₅N_{7,5}C_{87,5} e Fe₁₀N₁₀C₈₀.

Material	BE Distribuição Fe 2p 3/2					BE Distribuição Fe 2p 1/2				
	Fe ⁰	Fe _{oct} ²⁺	Fe _{oct} ³⁺	Fe _{tet} ³⁺	FeNC	Fe ⁰	Fe _{oct} ²⁺	Fe _{oct} ³⁺	Fe _{tet} ³⁺	FeNC
Fe ₅ N _{7,5} C _{87,5}	706.9	707.9	709.6	714.1	711.3	719.9	721.2	722.8	727.2	725.1
Fe ₁₀ N ₁₀ C ₈₀	707.3	709.9	711.7	714.1	711.2	720.4	723.3	724.7	727.5	725.4

Fonte: Autoria própria

Após a análise dos espectros de XPS, integrando-se as áreas de cada pico, foram obtidas as porcentagens das espécies no material. Os valores relativos das composições percentuais para os materiais estão apresentados nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4 – Porcentagem relativa das diferentes espécies de N obtidos dos espectros XPS de alta resolução de N 1s para os materiais: Fe₅N_{7,5}C_{87,5} e Fe₁₀N₁₀C₈₀.

Material	Porcentagem relativa das diferentes espécies de N		
	N piridínico	N quaternário	N oxigenado
Fe ₅ N _{7,5} C _{87,5}	23.51	54.67	21.82
Fe ₁₀ N ₁₀ C ₈₀	11.48	71.09	17.43

Fonte: Autoria própria

Tabela 5 – Porcentagem relativa das diferentes espécies de Fe obtidos dos espectros XPS de alta resolução de Fe 2p para os materiais: Fe₅N_{7,5}C_{87,5} e Fe₁₀N₁₀C₈₀.

Material	Porcentagem relativa das diferentes espécies de Fe				
	Fe ⁰	Fe _{oct} ²⁺	Fe _{oct} ³⁺	Fe _{tet} ³⁺	Fe-N-C
Fe ₅ N _{7,5} C _{87,5}	27.57	16.30	24.21	7.36	24.55
Fe ₁₀ N ₁₀ C ₈₀	23.34	17.87	29.88	3.71	25.21

Fonte: Autoria própria

Observando-se os valores apresentados na Tabela 4, nota-se que uma proporção mais alta de N:Fe favorece a formação de sítios ativos tipo N-piridínico, no entanto, quando a proporção de N:Fe diminui, é favorecida a dopagem do carbono com nitrogênios tipo N-grafíticos. Em ambos materiais, o N-grafítico é principalmente encontrado, sendo que este tipo de nitrogênio facilita a estabilização dos intermediários de reação e diminui o potencial de início da CO₂RR, como foi reportado por Zang.[57] A Tabela 5 mostra que a proporção entre as espécies de ferro não muda drasticamente entre os dois materiais, o que significa que a área analisada do material Fe₅N_{7,5}C_{87,5} provavelmente foi aquela em que as partículas metálicas expostas foram observadas por TEM. No entanto, em outras áreas, é provável que a quantidade de ferro e óxido de ferro seja menor no material Fe₅N_{7,5}C_{87,5} devido à grande diferença observada na atividade para a CO₂RR, como será mostrado nas seções a seguir. A razão entre as áreas atribuídas aos íons Fe²⁺ e Fe³⁺ foi de 0,51 para Fe₅N_{7,5}C_{87,5} e 0,53 para Fe₁₀N₁₀C₈₀, valores próximos à razão estequiométrica nominal igual a 0,5, dos íons Fe²⁺ e Fe³⁺ no composto Fe₃O₄ o que corrobora os resultados obtidos.

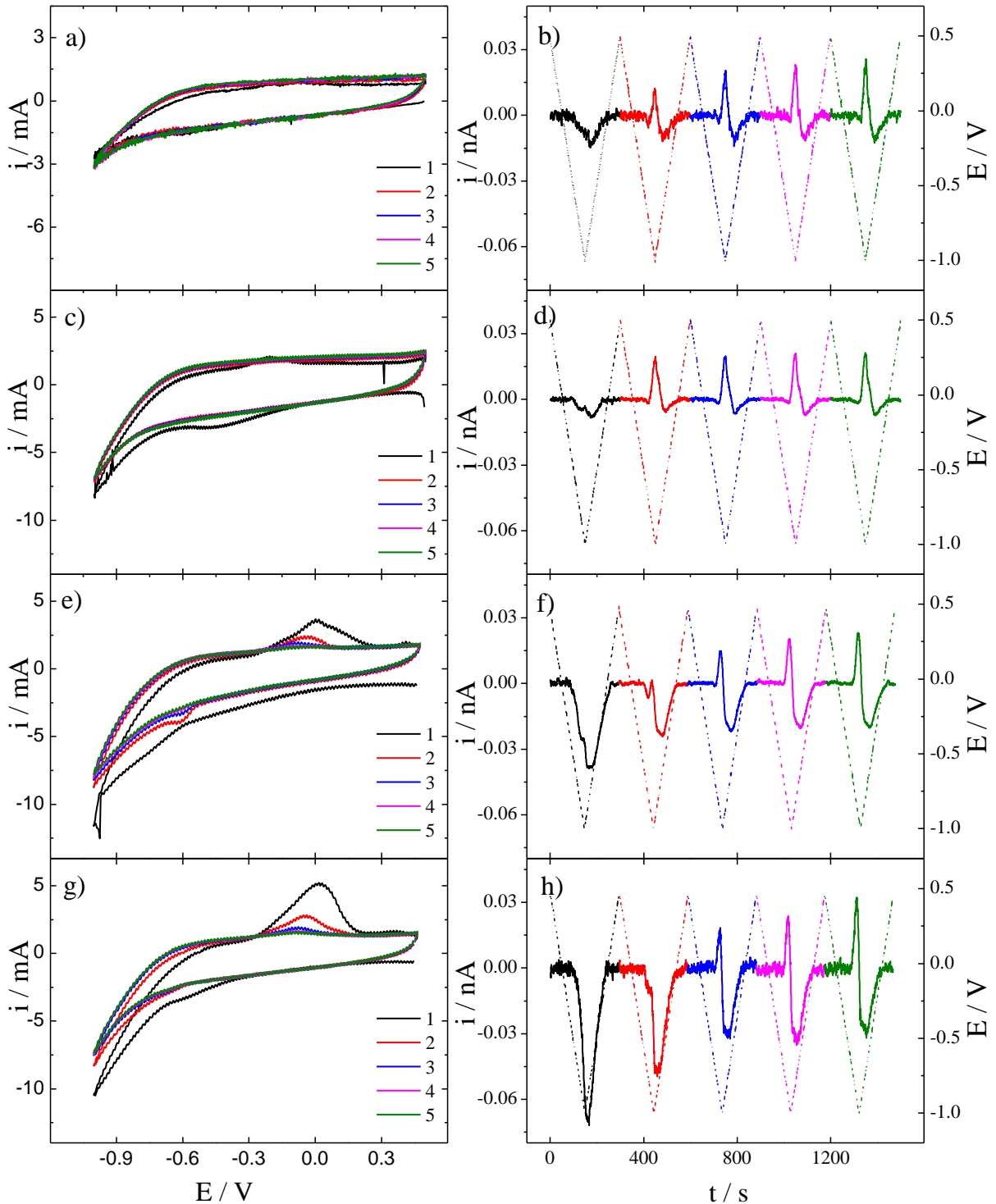
Os resultados gerais das caracterizações mostram que o N-grafítico está em maior proporção nos materiais. Entretanto, o aumento na quantidade de nitrogênio favorece a dopagem do carbono com nitrogênio do tipo N-piridínico e diminui a formação de partículas e aglomerados metálicos. Os materiais com baixo teor de ferro formam, principalmente, partículas metálicas encapsuladas, no entanto, o aumento na quantidade de ferro favorece a formação partículas correspondentes a ferro metálico e Fe₃O₄. Este último, pode ser oriundo do complexo (NO₃)₂(phen)₂Fe – O – Fe(phen)₂(NO₃)₂, que precipita em solução. A etapa de lavagem em ácido remove efetivamente as partículas metálicas expostas na superfície, mas as partículas encapsuladas permanecem no material devido à proteção exercida pela camada de carbono grafítico ao redor.

4.3 Experimentos eletroquímicos de DEMS

4.3.1 Efeito da porcentagem de ferro no material

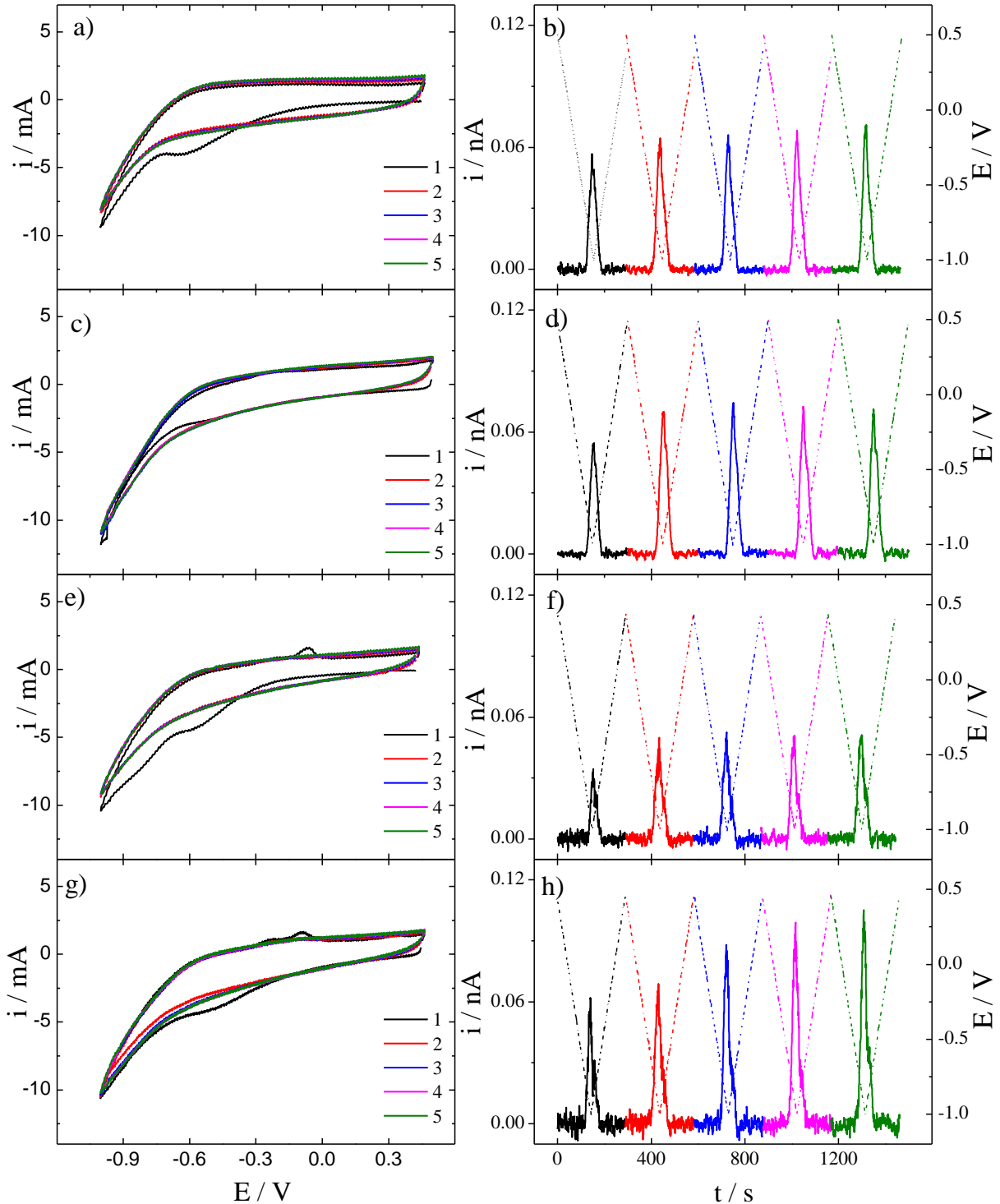
O efeito dos ciclos de potencial eletroquímico, durante os experimentos de DEMS, para os materiais com diferente porcentagem de ferro foi avaliado mediante experimentos de voltametria cíclica em uma faixa de potencial de 0,5 V a -1,0 V (vs. RHE). Antes de os ciclos de potencial, um tempo de aproximadamente 10 minutos foi esperado para as correntes iônicas detectadas por DEMS se estabilizassem, formando assim uma linha de base nas condições de circuito aberto. Portanto, quando um produto é gerado, há um aumento na corrente iônica correspondente a essa espécie. Por outro lado, quando há uma diminuição na quantidade de gás que passa para o espectrômetro de massas, comparado com a quantidade que passa na formação da linha de base, a corrente iônica diminui para valores negativos (a posição da linha de base é tomada como zero). Este é o caso do CO_2 ($m/z = 44$), que diminui a passagem pela interface da célula eletroquímica com o DEMS devido à produção de hidrogênio. Como resultado, quando há uma produção baixa ou inexistente de CO ($m/z = 28$), o sinal para a razão $m/z = 28$ segue a queda do CO_2 , pois este é um fragmento existente do padrão de fragmentação do CO_2 . As correntes iônicas obtidas nas medidas de voltametria cíclica para os diferentes materiais mostraram que C, Fe_2C_{98} e N_7C_{93} , usados como branco (Figuras S17 a S19), produziram apenas H_2 , enquanto que materiais do tipo Fe-N-C (Figuras S20 a S27), exceto o material $\text{Fe}_5\text{N}_{15}\text{C}_{80}$ (Figura S28), produziram apenas H_2 e CO . No caso do material $\text{Fe}_5\text{N}_{15}\text{C}_{80}$, o CO não foi detectado devido ao fato da síntese do material não ter sido bem-sucedida, conforme explicado acima. É importante destacar que em nenhum dos casos foram observados hidrocarbonetos por DEMS, portanto, os gráficos das correntes iônicas para os valores da razão m/z , igual a 15 (metano) e 26 (etileno) não são apresentados neste documento. Para os materiais que produziram CO , os voltamogramas das Figuras 14 e 15 apresentaram picos de processos eletroquímicos nas varreduras direta e inversa em potenciais entre -0,25 até 0,2 V e -0,3 até -0,6 V, respectivamente, que desaparecem ou diminuem a intensidade no decorrer dos ciclos.

Figura 14 – Curvas de voltametria cíclica obtidas durante os experimentos de DEMS on-line para a eletrorredução de CO_2 em eletrólito de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com CO_2 para: a,b) $\text{Fe}_1\text{N}_1\text{C}_{98}$, c,d) $\text{Fe}_1\text{N}_{1,5}\text{C}_{97,5}$, e,f) $\text{Fe}_5\text{N}_5\text{C}_{90}$ e g,h) $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$; (Esquerda) correntes faradaicas em função do potencial e (Direita) correntes iônicas referentes ao fragmento de massa/carga: $m/z = 28$ (CO^+ , referente ao CO), em função do tempo (a rampa de potencial versus tempo está apresentada sobreposta com as corrente iônicas em linha pontilhada). Velocidade de varredura de $0,01 \text{ V s}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Autoria própria.

Figura 15 – Curvas de voltametria cíclica obtidas durante os experimentos de DEMS on-line para a eletrorredução de CO_2 em eletrólito de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com CO_2 para a,b) $\text{Fe}_{0,5}\text{N}_4\text{C}_{95,5}$, c,d) $\text{Fe}_1\text{N}_3\text{C}_{96}$, e,f) $\text{Fe}_1\text{N}_7\text{C}_{92}$ e g,h) $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$; (Esquerda) correntes faradaicas em função do potencial, (Direita) correntes iônicas referentes ao fragmento de massa/carga: $m/z = 28$ (CO) em função do tempo (a rampa de potencial versus tempo está apresentada sobreposta com as corrente iônicas em linha pontilhada). Velocidade de varredura de $0,01 \text{ V s}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Autoria própria.

Os picos observados nas voltametrias das Figuras 14 e 15 correspondem a processos eletroquímicos associados às espécies Fe e Fe₃O₄ que estão presentes nos materiais, conforme observado por XRD e XPS. Na varredura direta, o pico entre -0,25 e 0,2 V é devido a dissolução de ferro metálico (não protegido por carbono grafítico) para Fe²⁺. Na varredura reversa, o pico corresponde ao processo de redução das espécies Fe³⁺ e Fe²⁺ presentes no óxido.[86]

Vários mecanismos tem sido propostos para o processo de eletrodissolução do ferro, entre os quais se destacam os mecanismos propostos por Bockris e Heusler.[87–90] Em geral, os mecanismos consistem na formação de um intermediário FeOH⁺ que finalmente produz o Fe_{ac}²⁺ (equações 11 – 13).



No caso do Fe₃O₄, estudos relatam que em meio ácido existe uma remoção química de Fe²⁺ da superfície do óxido para a solução[91] como mostrado na equação 14.



Portanto, para manter a razão Fe(II)/Fe(III) no óxido FeO·Fe₂O₃, existe um processo de redução de Fe³⁺ do Fe₂O₃ para Fe²⁺. Esse processo de redução eletroquímica aparece em aproximadamente -0.8 V na varredura reversa da voltametria (equação 15).[86]



De acordo com as correntes iônicas para o sinal com m/z = 28 nas voltametrias apresentadas nas Figuras 14 e 15, os materiais podem ser divididos em dois grupos. Um grupo em que a produção de CO é não é observada desde o primeiro ciclo e outro no qual a produção de CO começa desde o primeiro ciclo da voltametria. No primeiro grupo, estão os materiais em

que o nitrogênio não está em excesso, ou seja: $\text{Fe}_1\text{N}_1\text{C}_{98}$; $\text{Fe}_1\text{N}_{1,5}\text{C}_{97,5}$; $\text{Fe}_5\text{N}_5\text{C}_{90}$ e $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$. Para os materiais do grupo 1 é evidente que em todos os casos não há produção significativa de CO no primeiro ciclo da voltametria (cor preta). Esse impedimento, tem uma correlação direta com o processo de dissolução de ferro, conforme observado nas correntes faradaicas da Figura 14. Portanto, somente quando ocorre a dissolução do ferro, tem-se a detecção do CO. Para os electrocatalisadores com 1% de Fe ($\text{Fe}_1\text{N}_1\text{C}_{98}$ e $\text{Fe}_1\text{N}_{1,5}\text{C}_{97,5}$), o CO começa a ser produzido a partir do segundo ciclo, o que indica que estes materiais formaram partículas metálicas que são facilmente removíveis da superfície. No entanto para os materiais com maior teor de Fe (5% e 10%) a detecção começou apenas no terceiro ciclo, o que é consistente com as imagens de TEM, onde se observou uma maior quantidade de nanopartículas formadas, portanto requerendo maior número de ciclos na voltametria cíclica para serem removidas da superfície. Ao comparar os materiais com diferente porcentagem de ferro e igual relação molar Fe:N, neste caso igual a 4 ($\text{Fe}_1\text{N}_1\text{C}_{98}$; $\text{Fe}_5\text{N}_5\text{C}_{90}$ e $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$), observa-se que a intensidade do pico aumenta conforme a quantidade de ferro nos precursores e, portanto, confirma-se mais uma vez que a formação de partículas metálicas é favorecida. Esse aumento na quantidade de partículas requer mais ciclos para removê-las da superfície, o que reduz a via da HER e, possivelmente, liberam os sítios ativos para a CO_2RR , que eventualmente poderiam estar bloqueados fisicamente por estas partículas. Isto é evidenciado nas correntes iônicas das Figuras 14b, 14f e 14h, onde, para o material com 1% de ferro, a detecção de CO começa no segundo ciclo; para o material com 5% de ferro é observado apenas um pequeno ombro na corrente iônica do segundo ciclo e para o material com 10% de ferro, a produção começa a partir do terceiro ciclo. Além disso, as correntes faradaicas da Figura 14 mostram que largura do pico associado ao processo de dissolução aumenta, o que significa que a cinética do processo diminui com o aumento de ferro no material.[92]

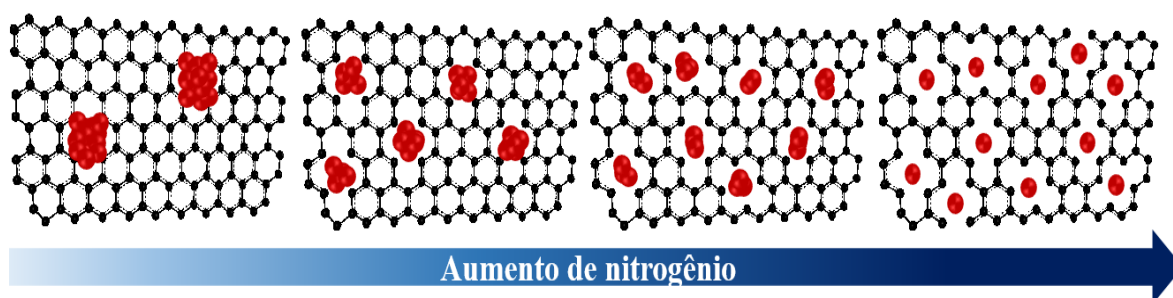
No segundo grupo estão os materiais: $\text{Fe}_{0,5}\text{N}_4\text{C}_{95,5}$; $\text{Fe}_1\text{N}_3\text{C}_{96}$; $\text{Fe}_1\text{N}_7\text{C}_{92}$ e $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$; os quais têm em comum o fato do nitrogênio estar em excesso (nos três primeiros) e/ou nitrogênio e o ferro em relação molar 6:1 ($\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$). O material $\text{Fe}_{0,5}\text{N}_4\text{C}_{95,5}$ não apresenta o pico da dissolução de ferro, consistente com as caracterizações físicas, onde não foram observados aglomerados metálicos. Estas observações coincidem com os relatos na literatura para materiais com 0,5% de ferro.[59] Por outro lado, os materiais com 1% de ferro apresentam um pequeno pico de dissolução de ferro, pois quase todas as partículas observadas nas imagens de TEM (Figuras S5 a S8) estão encapsuladas, como mostrado anteriormente nas figuras 10a - 10c. Isto indica que a formação de partículas encapsuladas não impede o início da CO_2RR e

que as poucas partículas expostas (se houver) não bloqueiam locais ativos e são rapidamente removidas da superfície. No caso do material $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$, a dissolução de ferro ocorre no primeiro e no segundo ciclo e é observada levemente nos ciclos subsequentes em forma decrescente. Na corrente iônica, observa-se que a produção de CO aumenta com os ciclos, indicando que as partículas metálicas formadas são removidas da superfície. A formação de CO desde o primeiro ciclo indica a existência de sítios ativos disponíveis para a CO_2RR acontecer no início dos ciclos de potencial. No entanto, o aumento da produção de CO com os ciclos indica que vários desses locais ativos estavam sendo bloqueados e só ficam disponíveis após a remoção do ferro metálico.

O efeito da porcentagem de nitrogênio se observa claramente nos materiais com 1% de ferro ($\text{Fe}_1\text{N}_1\text{C}_{98}$; $\text{Fe}_1\text{N}_{1,5}\text{C}_{97,5}$; $\text{Fe}_1\text{N}_3\text{C}_{96}$ e $\text{Fe}_1\text{N}_7\text{C}_{92}$) onde a porcentagem de nitrogênio foi variada entre 1% e 7%. Para os materiais com 1% e 1,5% de nitrogênio a produção de CO foi observada a partir do segundo ciclo da voltametria, diferente dos materiais com 3% e 7% de nitrogênio, nos quais a produção de CO começou desde primeiro ciclo. Isso indica que os locais ativos nos primeiros materiais estão sendo bloqueados e a CO_2RR ocorre só quando estes são liberados, enquanto nos materiais com 3% e 7% de nitrogênio os locais ativos estão disponíveis desde o começo da voltametria. Por outro lado, observa-se que existe um leve aumento na produção de CO com o decorrer dos ciclos quando quantidade de nitrogênio é baixa e que este comportamento é perdido quando o teor de nitrogênio aumenta. Isso significa que, nos materiais com menor quantidade de nitrogênio, a remoção das partículas é mais difícil e o processo continua ao longo do processo eletroquímico. O pico associado à dissolução de ferro apresenta uma forma larga e pouco intensa em materiais com até 3% de nitrogênio, diferente do material com 7% que apresenta um pico fino. Isto aponta a que a cinética de remoção das nanopartículas metálicas é favorecida quando a quantidade de nitrogênio é maior[92], o que pode ser devido a uma maior dispersão das partículas formadas, deixando-as expostas e, assim, sendo removidas da superfície mais facilmente (ou rapidamente) com os ciclos de potencial. Uma hipótese que emerge desses resultados é que os sítios ativos FeN_4 podem atuar como pontos de crescimento de partículas, portanto, quando a quantidade de nitrogênio é baixa, o ferro tende a se acumular e a crescer, adquirindo o comportamento de partículas metálicas (não ativas para a CO_2RR), mas quando ocorre a eletrodissolução, o ferro sai do material deixando só aquele que está estabilizado pela coordenação por nitrogênio; portanto, permanecendo somente os sítios ativos para a CO_2RR . Além disso, o excesso de nitrogênio ajudaria a dispersar os sítios ativos o que dificultaria o crescimento de partículas. Um esquema proposto para o efeito da quantidade de

nitrogênio nos materiais é apresentado na Figura 16. Nota-se que a baixa concentração de nitrogênio leva à aglomeração de átomos de ferro e, portanto, ao crescimento de partículas metálicas. Pelo contrário, quando a quantidade de nitrogênio aumenta, a dispersão dos átomos de Fe é maior, impedindo o crescimento de partículas e formando principalmente locais ativos.

Figura 16 – Ilustração esquemática do efeito da porcentagem de nitrogênio para materiais com 1% de ferro. Os círculos vermelhos representam átomos de ferro.



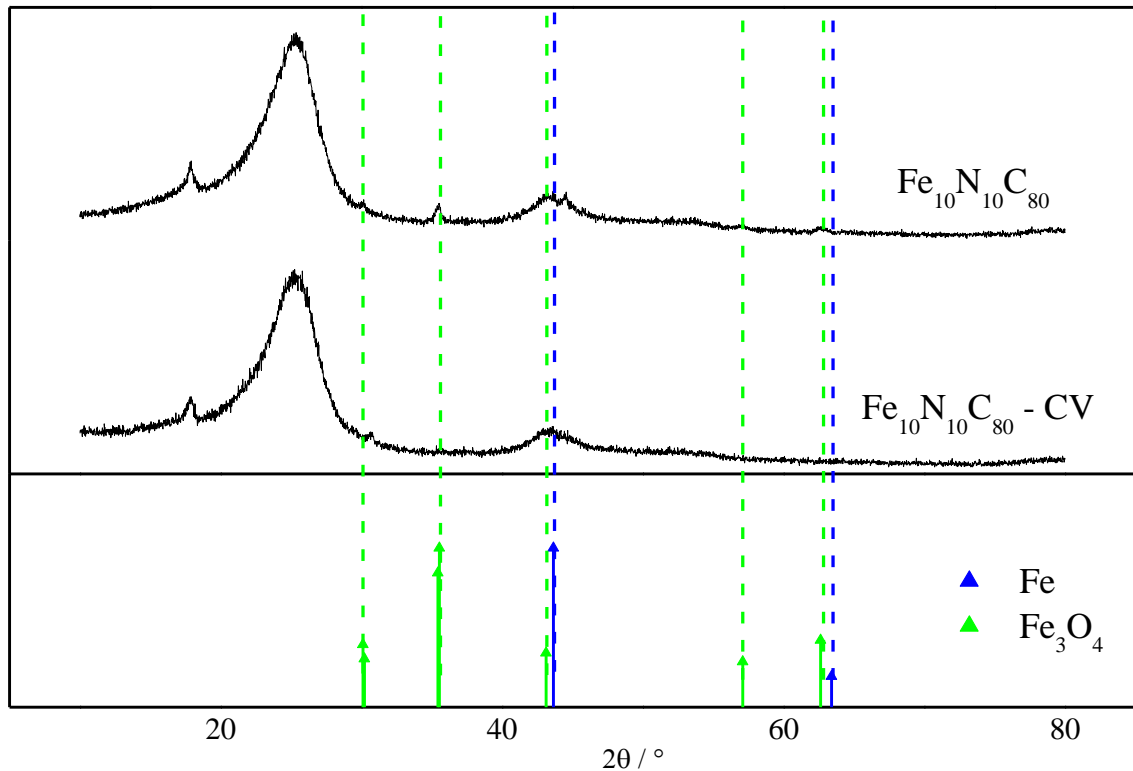
Fonte: Autoria própria

O aumento de sítios ativos pode ser alcançado aumentando a quantidade de ferro e nitrogênio nos materiais, contudo, os resultados anteriores mostram que um aumento na quantidade de ferro leva à formação de partículas que impossibilitam o início da CO_2RR . Por outro lado, os ciclos de potencial dissolvem as partículas formadas sem afetar as estruturas coordenadas, funcionando como um processo de ativação da superfície, o que permite a síntese de materiais com maior quantidade de ferro formando sítios ativos. Além disso, o pico entre -0,25 e 0,2 V pode ser usado como indicador da presença de partículas de ferro, e dependendo da forma e intensidade na voltametria, pode-se obter informação qualitativa do estado da superfície do material para realizar a CO_2RR . Outro fato que mostram os resultados desta secção é a necessidade de nitrogênio em excesso nos materiais para que a produção de CO tenha início desde o primeiro ciclo, e a formação de nanopartículas metálicas que catalisam a reação competitiva não seja favorecida. Além disso, o aumento de nitrogênio favorece a dispersão dos sítios ativos, diminuindo o bloqueio pela formação e crescimento de partículas metálicas.

Uma análise de XRD foi realizado antes e depois da voltametria para o material $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$, onde o aparecimento do pico e sua diminuição durante a varredura para altos potenciais ficam mais evidentes (Figura 17). Os resultados mostraram que, após a voltametria,

os sinais correspondentes ao Fe e ao Fe_3O_4 no espectro de XRD desapareceram, confirmando que os processos eletroquímicos que dão origem aos picos nas voltametrias são a eletrodissolução de ferro e a redução do Fe_3O_4 conforme explicado acima.

Figura 17 – Difratomogramas de Raios-X para o material $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$ antes e depois $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$ – CV do processo de ativação mediante voltametria cíclica.



Fonte: Autoria própria

O efeito dos ciclos de potencial anterior à produção de CO em experimentos potencioestáticos foi avaliado por meio de experimentos de cronoamperometria realizados em três potenciais diferentes (-0,8, -0,9 e -1,0 V). Os materiais avaliados foram $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$, que apresentou o pico de dissolução de ferro mais evidente, e o material $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$, que apresentou o pico de dissolução de ferro com uma intensidade mais baixa que o anterior, mas que a produção de CO começa desde o primeiro ciclo. As Figuras S29 e S31 mostram as correntes iônicas e faradaicas dos experimentos potencioestáticos obtidas a partir de um eletrodo previamente ativado via voltametria cíclica (Figuras S30 e S32) e comparado com um eletrodo similar não ativado. Notoriamente, para o material $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$, quando a ativação não foi realizada (Figura 49) não há produção de CO em nenhum dos potenciais estudados. Por outro lado, no eletrodo previamente ativado por voltametria cíclica, a produção de CO foi observada

no início da polarização (Figura 49). A queda na corrente iônica para a produção do CO durante a polarização será discutida mais adiante. A voltametria da Figura S30 mostra que a dissolução de ferro continua além do ciclo número 10, o que significa que existe uma quantidade de ferro remanescente que ainda permanece no material. No caso do material $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$, o efeito do processo de ativação foi aumentar a quantidade de CO produzida ao potencial de $-0,8$ V em comparação com os potenciais $-0,9$ e $-1,0$ V (Figura S31). Isto ocorre porque a maior parte do ferro metálico na superfície é eliminado no primeiro ciclo da voltametria (Figura S32), o que favorece a produção de CO. Este é um resultado inédito, que mostra que o excesso de ferro, que não está na estrutura complexada, impede a CO_2RR , indicando a importância de um processo de ativação dos catalisadores para disponibilizar os sítios ativos.

Nos resultados da voltametria para os materiais $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5} \text{H}^+$ e $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80} \text{H}^+$ (Figuras S33 e S34), não foi observada a dissolução de ferro na varredura direta, uma vez que as partículas metálicas expostas foram removidas pelo tratamento ácido (permanecendo apenas as partículas encapsuladas por uma camada de carbono que impede a sua eletrodissolução). O material $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5} \text{H}^+$ apresentou produção de CO desde o primeiro ciclo com intensidades constantes para a corrente iônica do sinal $m/z = 28$, indicando que a lavagem em ácido elimina as partículas metálicas expostas sem afetar os sítios ativos para a CO_2RR . A melhora mais evidente foi a apresentada pelo material $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80} \text{H}^+$ que apresentou o mesmo comportamento que o material $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5} \text{H}^+$ durante os ciclos.

4.3.2 Atividade dos materiais para a CO_2RR

Com o objetivo de estudar a produção de CO em diferentes potenciais e verificar seu comportamento ao longo do tempo, foram realizadas cronoamperometrias entre 0 e $-1,0$ V. No entanto, devido à necessidade de um processo de ativação, voltametrias a uma velocidade de varredura de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ e $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ foram realizadas antes de iniciar cada série de experimentos e entre cada variação de potencial, respectivamente. De acordo com os resultados das correntes iônicas do CO, obtidas nas cronoamperometria para os materiais sintetizados (Figuras S20 a S27), os materiais apresentados na Tabela 1 que produziram CO podem ser classificados em dois grupos: no primeiro, a produção de CO é estável ao longo do tempo em certos potenciais, enquanto no segundo, a produção de CO diminui ao longo do tempo em todos os potenciais.

Esta classificação é apresentada na Tabela 6. Os materiais $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}\text{H}^+$ e $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{20}\text{H}^+$ também foram classificados de acordo com o mesmo critério da Tabela 6, mas as cronoamperometrias foram feitas desde -0,6 até -1,0 V (Figuras S33 e S34), que são os potenciais onde a produção de CO foi detectada.

Tabela 6 – Classificação dos materiais segundo a produção de CO.

Produção estável de CO	Diminuição na produção de CO
$\text{Fe}_{0,5}\text{N}_4\text{C}_{95,5}$	$\text{Fe}_1\text{N}_1\text{C}_{98}$
$\text{Fe}_1\text{N}_3\text{C}_{96}$	$\text{Fe}_1\text{N}_{1,5}\text{C}_{97,5}$
$\text{Fe}_1\text{N}_7\text{C}_{92}$	$\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$
$\text{Fe}_5\text{N}_5\text{C}_{90}$	
$\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$	
$\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}\text{H}^+$	
$\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{20}\text{H}^+$	

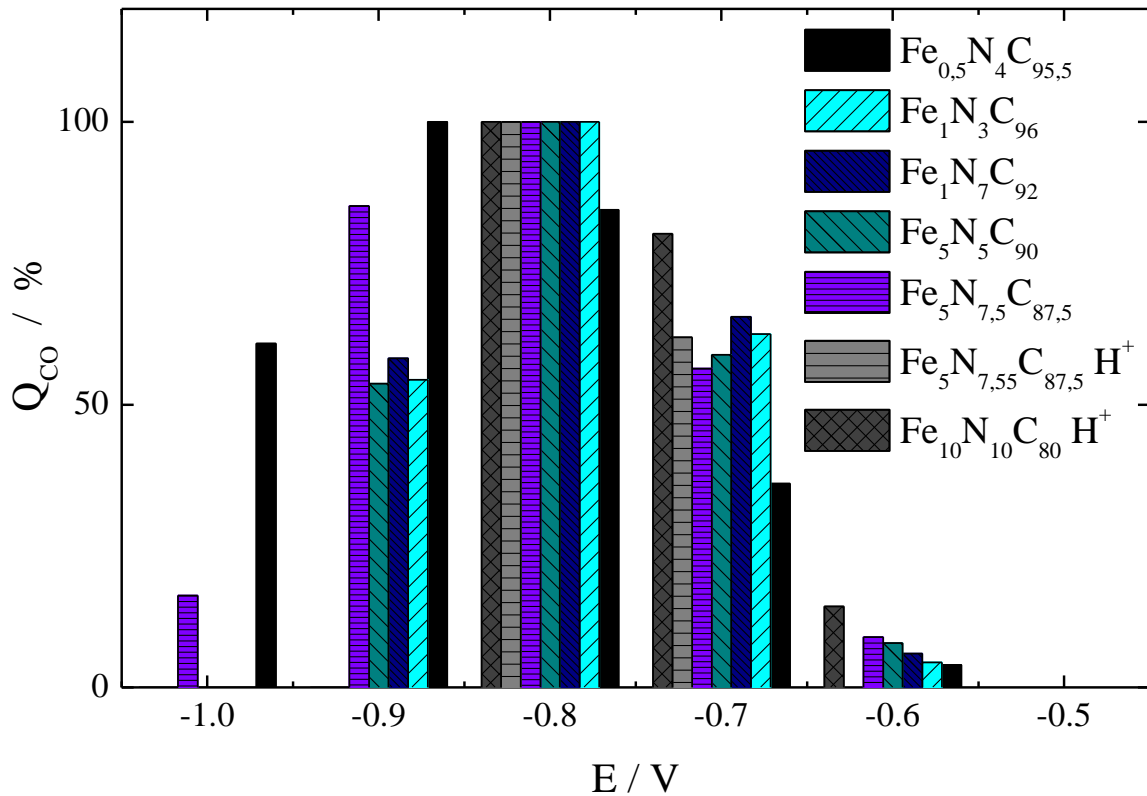
Fonte: Autoria própria.

A queda da produção de CO ao longo do tempo para os materiais $\text{Fe}_1\text{N}_1\text{C}_{98}$, $\text{Fe}_1\text{N}_{1,5}\text{C}_{97,5}$ e $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$ é causada principalmente pelo aumento na produção de H_2 , como observado nas Figuras S21, S22 e S27, respectivamente. Isso pode sugerir que a CO_2RR é limitada pelo transporte de massa em todos os potenciais devido à baixa solubilidade do CO_2 no eletrólito aquoso. No entanto, se esse for o caso, as correntes iônicas devem cair para todos os materiais porque as condições de medição foram idênticas em todos os experimentos. Portanto, o aumento na quantidade de hidrogênio ao longo do tempo deve ser uma propriedade intrínseca do material. No caso do material $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$, este aumento se deve à grande quantidade de partículas e aglomerados formados, que catalisam a HER, aumentando a quantidade de hidrogênio produzida na superfície do material, impedindo ao CO_2 atingir os locais ativos para a CO_2RR que gera a queda do sinal para o CO. Isso foi corroborado ao submeter o material ao tratamento em ácido concentrado que, ao remover as nanopartículas, o material $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{20}\text{H}^+$ apresenta uma corrente iônica constante em certos potenciais (Figura S34). No caso dos materiais $\text{Fe}_1\text{N}_1\text{C}_{98}$ e $\text{Fe}_1\text{N}_{1,5}\text{C}_{97,5}$, o baixo teor de ferro e a baixa quantidade de nitrogênio em relação ao ferro podem levar a formação de poucos locais ativos pouco dispersos (como

discutido acima) o que deixa uma quantidade maior de carbono exposto que favorece a produção de hidrogênio. Essa produção de hidrogênio, como no caso anterior, pode dificultar o acesso de moléculas de CO_2 para serem reduzidas, gerando a queda do sinal para o CO. A queda do sinal de CO ao longo do tempo pode ser devida ao fato do hidrogênio produzido dificultar o chegada de CO_2 aos locais ativos (por problemas de transporte de massa), o que torna mais locais disponíveis para a HER, o que que aumentaria a produção de hidrogênio, funcionando como um processo cíclico ao longo do tempo. Por outro lado, dentre os materiais que produzem CO de forma estável ao longo do tempo, alguns apresentam uma alta proporção de nitrogênio em relação ao ferro e outros foram submetidos a uma etapa adicional de lavagem em ácido, o que favorece a dispersão dos locais ativos e a remoção de partículas metálicas da superfície. No entanto, os materiais $\text{Fe}_5\text{N}_5\text{C}_{90}$ e $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$ produziram CO estável, mesmo sem excesso de nitrogênio e sem serem lavados com ácido. Isso ocorreu, provavelmente, porque os materiais $\text{Fe}_5\text{N}_5\text{C}_{90}$ e $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$ podem formar maior quantidade de locais ativos que os materiais $\text{Fe}_1\text{N}_1\text{C}_{98}$ e $\text{Fe}_1\text{N}_{1,5}\text{C}_{97,5}$ e menos partículas metálicas que o material $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$, diminuindo a quantidade de hidrogênio formado e favorecendo a acessibilidade aos locais ativos. Além disso, as partículas metálicas formadas durante a síntese são removidas no processo de ativação realizado antes dos experimentos potencioestáticos, o que explica que a produção de CO seja estável no tempo.

Dentre os materiais que produziram CO de forma estável, observa-se que a detecção significativa de CO teve início no potencial de $-0,6$ V para todos os materiais. A produção máxima de CO foi atingida no potencial de $-0,8$ V para todos materiais, exceto o material $\text{Fe}_{0,5}\text{N}_4\text{C}_{95,5}$, que atingiu o máximo em $-0,9$ V. Em potenciais mais negativos, a detecção de CO diminuiu significativamente para todos os materiais. A Figura 18 mostra os valores das cargas iônicas em diferentes potenciais para os materiais com produção estável de CO no tempo. Como as correntes iônicas obtidas no DEMS não são comparáveis quantitativamente, não é possível comparar a quantidade de CO produzido entre os materiais. No entanto, é possível comparar qualitativamente os valores das correntes iônicas em diferentes potenciais para identificar os potenciais onde a produção de CO é máxima. Para favorecer a compreensão dos dados e observar claramente as tendências, os valores obtidos foram expressados em unidades percentuais. A carga iônica mais alta recebeu um valor de 100% em cada material, enquanto as porcentagens para os demais potenciais foram calculadas com base no máximo.

Figura 18 – Cargas iônicas referentes ao fragmento de $m/z = 28$ (CO) a diferentes potenciais obtidas em experimentos de cronoamperometria em eletrólito de K_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ saturado com CO_2 para os materiais $Fe_{0,5}N_4C_{95,5}$, $Fe_1N_3C_{96}$, $Fe_1N_7C_{92}$, $Fe_5N_5C_{90}$, $Fe_5N_{7,5}C_{87,5}$, $Fe_5N_{7,5}C_{87,5}H^+$ e $Fe_{10}N_{10}C_{80}H^+$.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 86 mostra que, em potenciais mais negativos, há uma diminuição na quantidade de CO produzido para todos os materiais, o que reflete uma limitação por transporte de massa do CO_2 para os locais ativos do catalisador. Assim, a diminuição da concentração de CO_2 na superfície do eletrodo favorece o processo competitivo, uma vez que existe uma alta concentração de prótons (neste pH, hidrogênio vindo da água). Como resultado, o hidrogênio é o principal produto nestes potenciais.

Em todas as medidas acima, GDL foi usado como suporte do material catalisador para montar a interface onde a reação ocorre. No entanto, o carbono, que forma o GDL, é ativo para a HER e não para a CO_2RR e tem alta área superficial. O hidrogênio produzido também é levado até o detector do espectrômetro de massas o que interfere na medida, pois o sinal de hidrogênio gerado no DEMS é correspondente ao produzido pelo GDL e não unicamente pelo material catalisador. Adicionalmente, o hidrogênio produzido pelo suporte contribui para o problema de

transferências de massa mencionado acima para o CO_2 e, portanto, é necessário encontrar um suporte condutor elétrico de baixa área superficial (baixa rugosidade), com baixa atividade para a HER e com seletividade desprezível da CO_2RR para CO. Nesse contexto, uma de alumínio e uma fita de cobre foram avaliadas como suportes alternativos para depositar o catalisador. Estas foram cortadas e perfuradas manualmente com inúmeros orifícios (similar a uma tela) para permitir a passagem dos produtos da reação para a câmara do espectrômetro. De acordo com os resultados das voltametrias e das cronoamperometria, apresentadas nas Figuras S35 a S38, as fitas de alumínio e de cobre não geram CO ou hidrocarbonetos até nos potenciais investigados neste trabalho, o que mostra que não interferem na produção de CO durante as medidas. O material $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$ foi usado para comparar a produção de CO usando os três suportes diferentes: GDL, fita de alumínio e fita de cobre. Os resultados das cronoamperometria são mostrados nas Figuras S39 a S41, que mostram que quando o suporte de cobre é usado, menos hidrogênio é gerado, porque a corrente iônica de CO permanece positiva e constante até -1.1 V, diferentemente do GDL e fita de alumínio que cai em -1.0 e -1.1 V, respectivamente. Portanto, a fita de cobre foi escolhida para as medidas subsequentes.

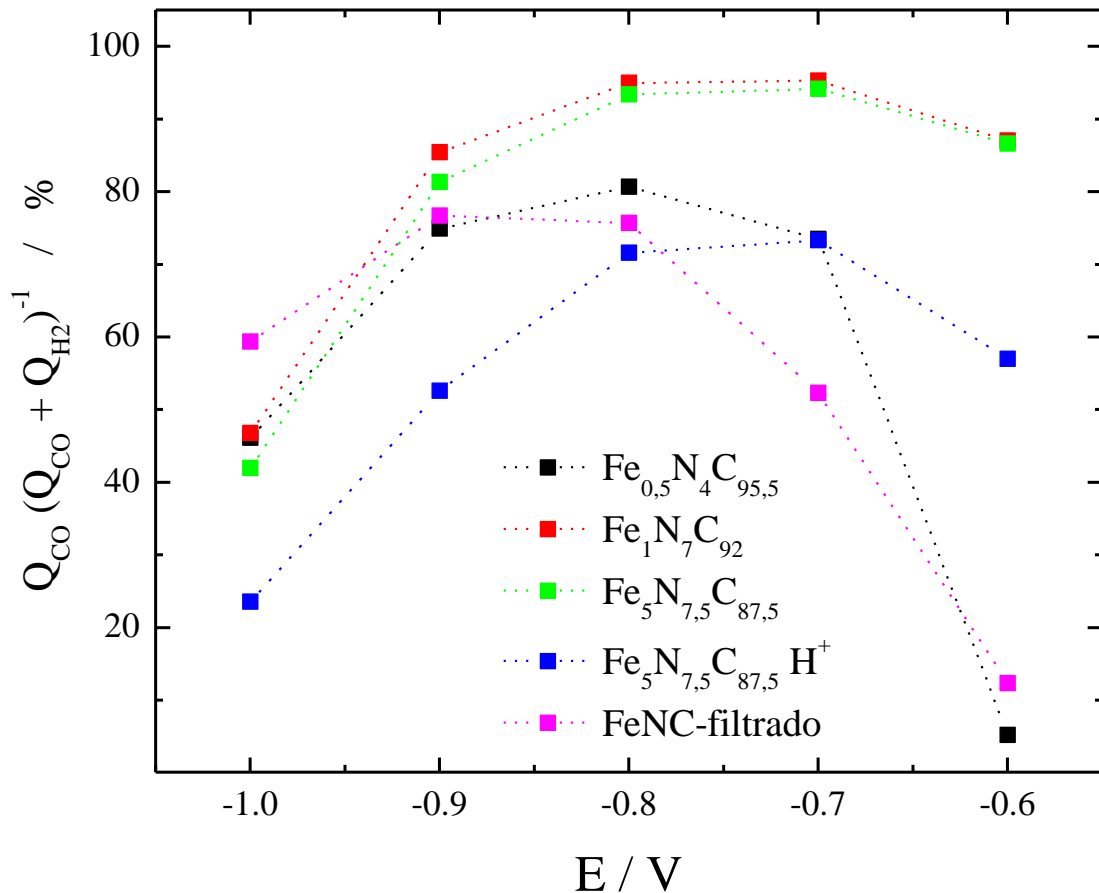
4.3.3 Medidas com suporte de Cu como contato elétrico

Com base nas medidas anteriores, dentre os materiais que tiveram uma produção estável de CO, foram escolhidos aqueles que apresentaram baixa formação de partículas, de acordo com as caracterizações. Os materiais escolhidos foram: $\text{Fe}_1\text{N}_7\text{C}_{92}$, $\text{Fe}_{0,5}\text{N}_4\text{C}_{95,5}$, $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$, $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}\text{H}^+$. Os materiais foram sintetizados e reavaliados mediante DEMS usando o suporte de cobre nos potenciais nos quais o CO começou a ser detectado. Além disso, os materiais preparados com as duas partes da filtração também foram avaliados usando o suporte de cobre nas mesmas condições anteriores desde -0,6 V até -1,1 V, variando-se -0,1 V. Voltametrias cíclicas foram realizadas a velocidades de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ antes de iniciar as polarizações e entre cada variação de potencial, respectivamente. De acordo com os resultados, apresentados na Figura S42, o material $\text{Fe}_2(\text{phen})_4\text{C}$ não mostrou atividade para a CO_2RR , uma vez que a corrente iônica para CO diminuiu em todos os potenciais. Isto ocorre porque o material contém uma grande quantidade de partículas de óxido de ferro, como observado no mapeamento da Figura 8, que não catalisam a CO_2RR . A voltametria cíclica da Figura S42b mostra também o pico de dissolução de ferro, o que quer dizer que partículas

metálicas também foram formadas durante a síntese. No caso do material FeNC-filtrado, a Figura S43 mostra que este apresenta atividade para a CO₂RR e a produção de CO começou desde o primeiro ciclo da voltametria, pois, como mostrado nas imagens de TEM da Figura S13, este material não apresentou grande quantidade de partículas e algumas estavam encapsuladas (na voltametria cíclica, o pico de dissolução de ferro foi pequeno e desapareceu no primeiro ciclo). Nas cronoamperometrias (Figura S43), observa-se que a produção de CO permanece ao longo do tempo até -1,0 V e diminui levemente quando o potencial é diminuído até -1,1 V.

Com o objetivo de comparar a atividade catalítica dos materiais para a CO₂RR até CO, as correntes iônicas obtidas nos experimentos de DEMS foram integradas no tempo que o potencial foi aplicado durante as cronoamperometrias para obter a carga iônica correspondente às massas para CO e H₂. Diferentemente das medidas feitas no suporte de GDL, o suporte de cobre não tem um aporte significativo na produção de hidrogênio, portanto, os produtos produzidos corresponderiam apenas aos produtos gerados pelo material catalisador. Como mencionado anteriormente, as correntes iônicas não são comparáveis quantitativamente entre as medidas, no entanto, espera-se que a mudança nas condições do DEMS altere a detecção de ambos produtos. Assim, para comparar os materiais, foram graficadas as relações entre a carga iônica de CO (Q_{CO}) e a carga iônica total, neste caso, a soma da Q_{CO} e a carga iônica de hidrogênio (Q_{H_2}). Os resultados são apresentados na Figura 19, onde o valor de $Q_{CO} \cdot (Q_{CO} + Q_{H_2})^{-1}$ é apresentado em porcentagem.

Figura 19 – Relação entre as cargas iônicas Q_{CO} e $(Q_{CO} + Q_{H_2})$ obtidas para $m/z = 28$ do CO e $m/z = 2$ do H_2 para os materiais $Fe_{0,5}N_4C_{96,5}$, $Fe_1N_7C_{92}$, e $Fe_5N_{7,5}C_{87,5}$, $Fe_5N_{7,5}C_{87,5} H^+$ e FeNC-filtrado determinadas durante medidas de cronoamperometria, em função do potencial, em experimentos de DEMS on-line para a eletrorredução de CO_2 em eletrólito de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com CO_2 , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 19, os melhores materiais para reduzir CO_2 até CO são $Fe_1N_7C_{92}$ e $Fe_5N_{7,5}C_{87,5}$ e apresentam os máximos em um valor de potencial entre $-0,7$ e $-0,8 \text{ V}$, com valores próximos de 95%. Os máximos para os outros materiais também estão nessa faixa de potencial, exceto o material FeNC-filtrado que apresentou o máximo em um valor de potencial de $-0,9 \text{ V}$. Esses resultados serão corroborados mais adiante com cromatografia gasosa.

4.4 Quantificação dos produtos da CO₂RR

Uma vez determinados os potenciais onde a produção de CO é maior, medidas de cromatografia gasosa foram feitas para os materiais analisados na secção anterior (no suporte de Cu), a fim de quantificar os principais produtos e determinar as suas eficiências faradaicas em diferentes potenciais. Para isso, as curvas de calibração foram realizadas nas mesmas condições dos experimentos. Portanto, diferentes volumes de gás padrão foram diluídas em CO₂, porque é o gás em maior proporção nas amostras obtidas dos experimentos de cronoamperometria. As curvas de calibração são apresentadas na Figura S44. Para se obter as equações que relaciona o número de mols de gás com suas respectivas áreas (equações 16 - 18), foi usado o método de mínimos quadrados, atribuindo um valor de zero ao valor da interseção com o eixo das ordenadas. Nas equações, A_i corresponde à área de cada gás.

$$A_{H_2} = 5,4118 * 10^{10} * mol_{H_2} \quad \text{Equação 16}$$

$$A_{CO} = 5,8371 * 10^{13} * mol_{CO} \quad \text{Equação 17}$$

$$A_{CH_4} = 6.0131 * 10^{13} * mol_{CH_4} \quad \text{Equação 18}$$

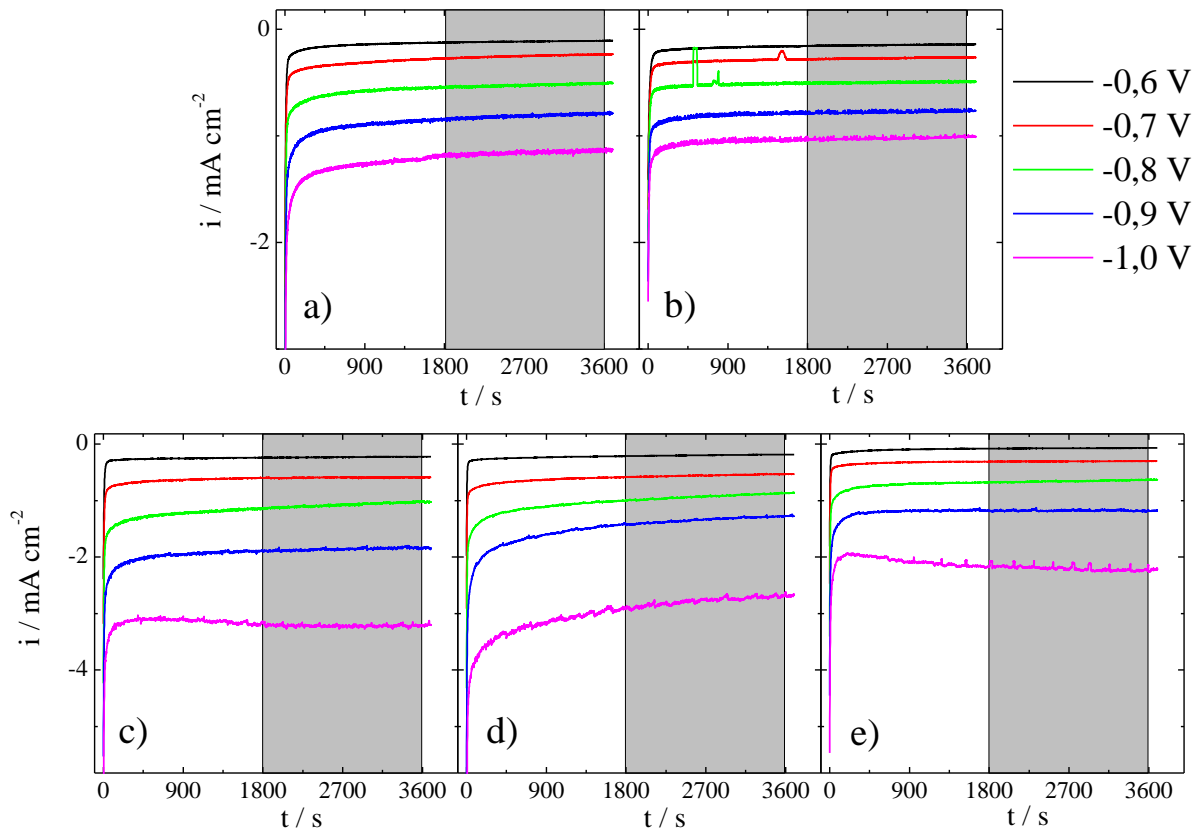
Os valores do coeficiente de determinação iguais a 0,999 em todos os casos indicam que existe um excelente ajuste linear que permite prever os resultados e que a variação da área obtida no cromatograma é explicada pelo modelo de regressão. Para o cálculo das eficiências faradaicas, foi utilizada a equação 19,[6,93]

$$EF_A = \frac{n_A * mol_A * F}{Q} \quad \text{Equação 19}$$

onde EF_i é a eficiência faradaica para o produto i ; n_i é o número de elétrons para obter o produto i ; mol_i é o número de moles do produto i produzidos; F é a constante de Faraday, igual a 96485 C mol⁻¹ e Q é a carga faradaica, valor obtido da integração da corrente no tempo de coleta dos produtos. Neste caso, o valor de n_i é igual a 2 para o CO e 8 para CH₄ provenientes do CO₂ e 2 para o H₂ proveniente do H⁺. A carga faradaica foi obtida da área sob a curva das

cronoamperometrias da Figura 20. Os limites de integração da corrente foram de 1800 até 3600 s (região cinza nos gráficos), que foi o intervalo de tempo em que o gás foi coletado para a injeção no cromatógrafo.

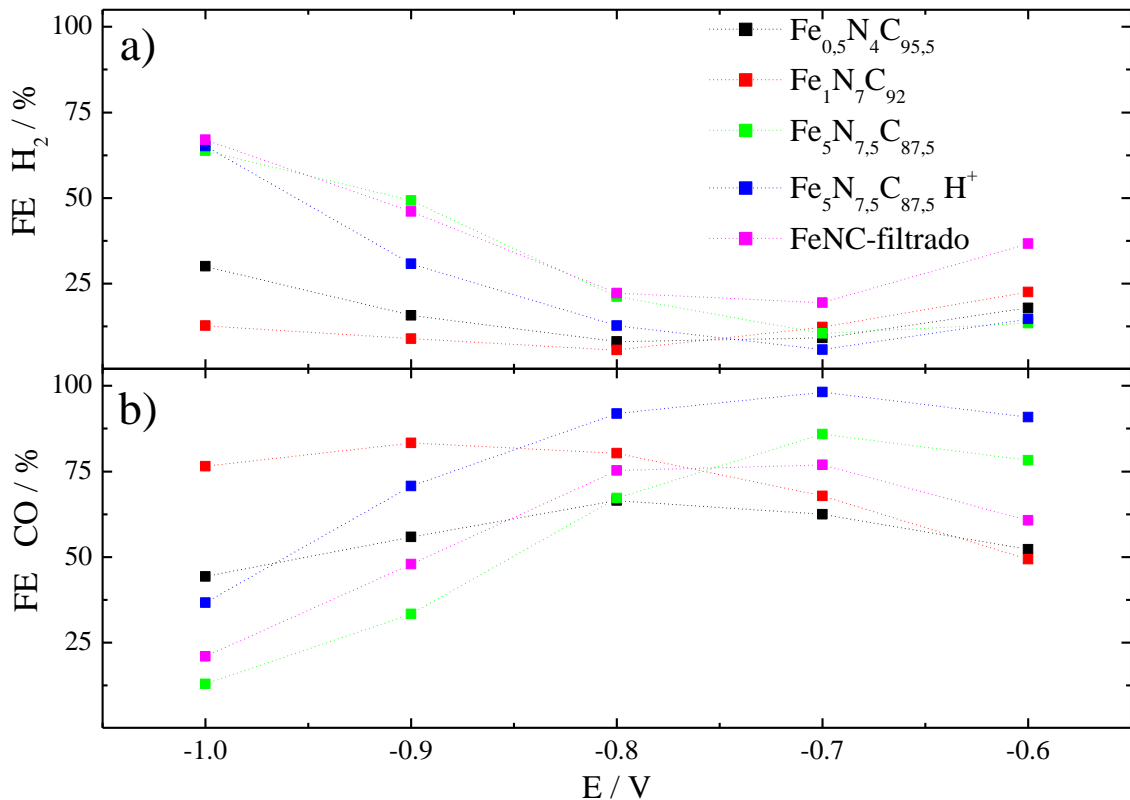
Figura 20 – Curvas de cronoamperometria obtidas durante os experimentos de quantificação dos produtos mediante cromatografia gasosa para os materiais a) $\text{Fe}_{0,5}\text{N}_4\text{C}_{95,5}$, b) $\text{Fe}_1\text{N}_7\text{C}_{92}$, c) $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$, d) $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}\text{H}^+$ e e) FeNC-filtrado em eletrólito de K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} saturado com CO_2 . As zonas cinza indicam o tempo que o gás foi acumulado no saco de amostragem de gás.



Fonte: Autoria própria

As eficiências faradaicas calculadas a partir da equação 16 são apresentadas na Figura 21. Os resultados mostraram que, para os materiais com maior quantidade de ferro no precursor, $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$, $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}\text{H}^+$ e FeNC-filtrado, os valores máximos foram 85%, 98% e 76%, respectivamente, no potencial de -0,7 V. Por outro lado, os materiais com menor quantidade de ferro, $\text{Fe}_{0,5}\text{N}_4\text{C}_{96,5}$ e $\text{Fe}_1\text{N}_7\text{C}_{92}$, apresentaram os máximos de eficiência em potenciais mais negativos, com valores de 66% e 87% nos potenciais de -0,8 V e -0,9 V, respectivamente.

Figura 21 – Eficiências faradaicas para a formação de a) H_2 e b) CO , em função do potencial, para os materiais $Fe_{0,5}N_4C_{95,5}$, $Fe_1N_7C_{92}$, e $Fe_5N_{7,5}C_{87,5}$, $Fe_5N_{7,5}C_{87,5} H^+$ e FeNC-filtrado, durante medidas de cronoamperometria, determinadas em experimentos de cromatografia gasosa, para a eletrorredução de CO_2 em eletrólito de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com CO_2 , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 21 mostra, de maneira geral, que a eficiência faradaica do hidrogênio apresenta uma tendência oposta à eficiência faradaica do CO , comprovando que a HER compete com a CO_2RR em soluções aquosas, conforme reportado em trabalhos anteriores.[13,22,54,57,60] Foi observado que o material $Fe_5N_{7,5}C_{87,5}H^+$ apresentou a eficiência faradaica mais alta para a produção de CO desde $-0,7 \text{ V}$ até $-0,8 \text{ V}$, com a densidade de corrente maior nessa região de potencial. Isto indica que o tratamento em ácido foi eficaz para remover as partículas formadas sem danificar os sítios ativos para a CO_2RR . No entanto, as partículas de ferro encapsuladas por carbono que ficam remanentes são ativas para a HER,[94] favorecendo a reação competitiva, o que diminui as eficiências faradaicas para CO em potenciais mais negativos. O material sintetizado no presente trabalho apresentou eficiências faradaicas muito mais altas que materiais reportados na literatura submetidos ao tratamento com ácido. Por exemplo, para os

materiais do tipo Fe-N-C com 1% de ferro e materiais tipo N-C, livres de metal, as eficiências máximas são próximas de 30% [59] e 78%, [95] respectivamente, enquanto que o valor obtido para $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}\text{H}^+$ foi 98%.

Nas cronoamperometrias da Figura 20, observa-se que a diferença mais importante entre os materiais é a menor densidade de corrente apresentada pelos catalisadores com menor quantidade de ferro, o que ocorre provavelmente pela formação de uma quantidade menor de sítios ativos, tanto para CO_2RR quanto para HER. Os catalisadores com maior densidade de corrente foram caracterizados por apresentar maiores eficiências faradaicas em potenciais mais positivos (-0,6 e -0,7 V na Figura 21), no entanto sofrem uma queda drástica quando o potencial é levado a valores mais negativos. Nesse grupo, observou-se que a queda na eficiência faradaica após o máximo foi mais intensa para o material $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$ seguida pelo FeNC-filtrado e, finalmente, o $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}\text{H}^+$. Isso indica que a lavagem em ácido e a separação do complexo marrom $(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_2$ durante a síntese têm um efeito positivo no material quando a HER começa a ter relevância. Por outro lado, na faixa de potenciais entre -0,6 e -0,7 V, o material $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$ apresentou uma eficiência faradaica maior que o FeNC-filtrado, indicando que, provavelmente, o complexo $(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_2$ forma sítios ativos mediante a dopagem do carbono com os nitrogênios presentes na fenantrolina que faz parte do complexo, mas, em potenciais mais negativos, a ordem se inverte devido ao fato da HER se tornar mais relevante. Isso pode ser verificado com as correntes faradaicas da Figura 20, onde se observa que o material $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$ possui a maior densidade de corrente nos potenciais -0,9 e -1,0 V, embora tenha a eficiência faradaica mais baixa, o que significa que a maioria dos elétrons são consumidos na HER.

A comparação entre os materiais $\text{Fe}_1\text{N}_7\text{C}_{92}$ e $\text{Fe}_{0,5}\text{N}_4\text{C}_{95,5}$ mostra que, para o material $\text{Fe}_1\text{N}_7\text{C}_{92}$, a eficiência faradaica apresentou aumento ao diminuir o potencial na faixa de -0,6 a -0,9 V, decrescendo levemente em potenciais mais negativos. No entanto, o material $\text{Fe}_{0,5}\text{N}_4\text{C}_{95,5}$ apresentou o máximo em -0,8 V e os valores caem mais acentuadamente em potenciais mais negativos. Deste modo, como observado na Figura 21, em potenciais mais positivos, os valores das eficiências faradaicas são próximos, no entanto, a diferença aumenta quando o potencial é diminuído. Isso indica que outros fatores além da HER (reação competitiva) e o problema de transferência de massa de CO_2 afetam a atividade catalítica em potenciais mais negativos. Uma possível explicação das tendências observadas é que, neste tipo de materiais, em potenciais mais negativos, a CO_2RR é catalisada preferencialmente nos nitrogênios da dopagem do carbono. A ideia surge porque o material $\text{Fe}_1\text{N}_7\text{C}_{92}$ possui maior

quantidade de nitrogênio, o que provavelmente levou à formação de mais sítios ativos associados à dopagem com nitrogênio. Isso está de acordo com a literatura, uma vez que os materiais de carbono dopado com nitrogênio livres de metal, precisam maior sobrepotencial para alcançar a máxima eficiência faradaica para a produção de CO.[50]

Os cromatogramas obtidos para os materiais apresentaram um pequeno pico correspondente à formação de metano. A Figura S45 mostra que, para todos os materiais, as eficiências faradaicas estão entre 1 e 2 %, com exceção do material $\text{Fe}_{0,5}\text{N}_4\text{C}_{95,5}$, que apresentou valores de aproximadamente 6% nos dois potenciais mais positivos o que indica que os materiais são bastante seletivos para gerar gás de síntese (CO e H_2). Analisando-se os valores das razões $Q_{\text{CO}}/(Q_{\text{CO}} + Q_{\text{H}_2})$, calculados a partir dos dados obtidos por DEMS e os valores das eficiências faradaicas (Figuras 19 e 21), nota-se que os dados não são comparáveis, pois há diferenças tanto nos valores em cada potencial como nas tendências gerais. A discrepância entre as duas medidas se deve ao fato de a razão $Q_{\text{CO}}/(Q_{\text{CO}} + Q_{\text{H}_2})$ assumir que os únicos produtos são CO e H_2 , porque foram os únicos detectados por essa esta técnica. Entretanto, ao se calcular as eficiências faradaicas, é levada em consideração a quantidade de moles de uma espécie produzidas em relação à quantidade total de elétrons fornecidos ao sistema. Esses dados indicam a importância de obter um método de calibração para o equipamento, a fim de relacionar mediante uma equação matemática a corrente iônica de cada espécie detectada no DEMS e a corrente faradaica obtida do potenciostato. Neste caso, não foi possível desenvolver um método de calibração devido à falta de um material que produza CO de forma seletiva e atribuir toda a corrente faradaica a formação de CO .

Em geral, materiais com maior quantidade de ferro mostraram maiores eficiências faradaicas em potenciais mais positivos, mas os valores diminuem drasticamente quando o valor do potencial é diminuído. Comportamentos opostos apresentaram os materiais com menor quantidade de ferro e maior proporção de nitrogênio, que apresentaram os máximos valores de eficiência faradaica em potenciais mais negativos. Isso sugere que os materiais do tipo Fe-N-C sintetizados neste trabalho apresentam diferentes tipos de locais ativos que exigem potenciais diferentes para dar início à CO_2RR . Assim, a produção de CO em potenciais mais positivos está intimamente relacionada com o teor ferro e nitrogênio que pode levar à formação de mais sítios ativos FeN_4 . Em contrapartida, é favorecida a formação de partículas metálicas que catalisam a evolução de hidrogênio,[94] aumentando o problema de transferência de massa de CO_2 até os sítios ativos, diminuindo assim a eficiência na produção de CO em potenciais mais negativos. Por outro lado, em potenciais mais negativos, foi evidente que os sítios ativos formados pela

dopagem com nitrogênio governam a eletrocatalise da reação. Isto concorda com a literatura, onde foi reportado que os catalisadores N-C geralmente não formam produtos quando são operados em baixos sobrepotenciais.[43]

5 CONCLUSÕES

1. Uma nova configuração para interface entre a célula eletroquímica e a sonda que leva os produtos para serem detectados mediante espectrometria de massas foi desenvolvida. Esta foi projetada para facilitar a eliminação de bolhas na superfície (H_2 oriundo da HER), evitando a diminuição da área ativa do eletrodo. O sistema desenvolvido permitiu avaliar os eletrocatalisadores sintetizados neste trabalho e pode ser usado para avaliar uma ampla gama de materiais para outro tipo de reações.
2. Foram sintetizados e caracterizados 16 materiais, incluindo 3 materiais branco e 13 materiais do tipo Fe-N-C. Observou-se que a etapa de pirólise favorece principalmente a dopagem com N-grafítico, entretanto, o aumento na quantidade de nitrogênio inicial favorece a formação de sítios do tipo N-piridínico e diminui a formação de partículas e aglomerados metálicos. O aumento na quantidade de ferro leva à formação de partículas correspondentes a ferro metálico e Fe_3O_4 . Este último, pode vir principalmente do complexo $(NO_3)_2(phen)_2Fe - O - Fe(phen)_2(NO_3)_2$ que se formou durante a síntese. Uma etapa final de lavagem em ácido remove efetivamente as partículas metálicas expostas na superfície sem danificar os sítios ativos para a CO_2RR ; no entanto, as partículas encapsuladas permanecem no material devido à estabilização pela camada de carbono grafítico ao redor.
3. Ciclos de potencial ajudam a remover o excesso de ferro que não está na estrutura coordenada disponibilizando os sítios ativos, o que funciona como um processo de ativação da superfície, que permite a síntese de materiais com maior quantidade de ferro formando sítios ativos. Por outro lado, o aumento da proporção de nitrogênio nos materiais pode favorecer a dispersão dos sítios ativos, para que não sejam bloqueados pela formação e crescimento de partículas metálicas e a produção de CO começa a partir do primeiro ciclo da voltametria.
4. Os resultados da produção de CO para os materiais do tipo Fe-N-C indicam que existem diferentes tipos de locais ativos que requerem potenciais diferentes para a CO_2RR . Em potenciais mais positivos, a produção de CO está intimamente relacionada ao teor de ferro e nitrogênio que leva à formação de maior quantidade de sítios ativos FeN_4 . Em

contrapartida, o aumento de ferro leva a formação de partículas metálicas que catalisam a evolução de hidrogênio, diminuindo a eficiência faradaica em potenciais mais negativos. Portanto, materiais com menor quantidade de ferro e maior proporção de nitrogênio apresentam os mais altos valores da eficiência faradaica em potenciais mais negativos, indicando que os sítios ativos formados pela dopagem com nitrogênio governam a natureza catalítica em esta faixa de potenciais.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 LETCHER, T. M. Why do we have global warming? *In*: LETCHER, T. M. (ed.). **Managing global warming: an interface of technology and human issues**. London: Elsevier, 2019. p. 3–15.
- 2 SCIBIOH, M. A.; VISWANATHAN, B. CO₂ conversion: relevance and importance. *In*: SCIBIOH, M. A.; VISWANATHAN, B. (ed.). **Carbon dioxide to chemicals and fuels**. Amsterdam: Elsevier, 2018. p. 1–22.
- 3 WIGLEY, T. M. L. The pre-industrial carbon dioxide level. **Climatic Change**, Dordrecht, v. 5, n. 4, p. 315–320, 1983.
- 4 PASTOR, A.; MONTILLA, F.; GALINDO, A. Spectroscopic and structural characterization of carbon dioxide transition metal complexes. *In*: PÉREZ, P. J.; GORDON, F.; STONE, A.; WEST, R. (ed.). **Advances in organometallic chemistry**. Sevilla: Elsevier, 2018. v.70, p. 1–91.
- 5 WHIPPLE, D. T.; FINKE, E. C.; KENIS, P. J. A. Microfluidic reactor for the electrochemical reduction of carbon dioxide: the effect of pH. **Electrochemical and Solid-State Letters**, Pennington, v. 13, n. 9, p. B109–B111, 2010.
- 6 JHONG, H. R. M.; MA, S.; KENIS, P. J. Electrochemical conversion of CO₂ to useful chemicals: Current status, remaining challenges, and future opportunities. **Current Opinion in Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 2, n. 2, p. 191–199, 2013.
- 7 YANG, H.; ZHANG, C.; GAO, P.; WANG, H.; LI, X.; ZHONG, L.; WEI, W.; SUN, Y. A review of catalytic hydrogenation of carbon dioxide into value-added hydrocarbons. **Catalysis Science & Technology**, Cambridge, v. 7, n. 20, p. 4580–4596, 2017.
- 8 WHIPPLE, D. T.; KENIS, P. J. A. Prospects of CO₂ utilization via direct heterogeneous electrochemical reduction. **Journal of Physical Chemistry Letters**, Washington, v. 1, n. 24, p. 3451–3458, 2010.
- 9 BUDZIANOWSKI, W. M. Value-added carbon management technologies for low CO₂ intensive carbon-based energy vectors. **Energy**, London, v. 41, n. 1, p. 280–297, 2012.
- 10 SAEIDI, S.; NAJARI, S.; FAZLOLLAHI, F.; KHOSHTINAT, M.; SEFIDKON, F.; JAROMIR, J.; BAXTER, L. L. Mechanisms and kinetics of CO₂ hydrogenation to value-added products: a detailed review on current status and future trends. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 80, p. 1292–1311, 2017.
- 11 SCIBIOH, M. A.; VISWANATHAN, B. Electrochemical reduction of CO₂. *In*: SCIBIOH, M. A.; VISWANATHAN, B. **Carbon dioxide to chemicals and fuels**. Amsterdam: Elsevier, 2018. p. 307-371
- 12 WANG, W.; WANG, S.; MA, X.; GONG, J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 40, n. 7, p. 3703, 2011.

- 13 SUN, Z.; MA, T.; TAO, H.; FAN, Q.; HAN, B. Fundamentals and challenges of electrochemical CO₂ reduction using two-dimensional materials. **Chem**, Cambridge, v. 3, n. 4, p. 560–587, 2017.
- 14 LIM, R.J.; XIE, M.; SK, M.A.; LEE, J.M.; FISHER, A.; WANG, X.; LIM, K.H. A review on the electrochemical reduction of CO₂ in fuel cells, metal electrodes and molecular catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 233, p. 169–180, 2014.
- 15 WINDLE, C.D.; PERUTZ, R.N. Advances in molecular photocatalytic and electrocatalytic CO₂ reduction. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 256, n. 21–22, p. 2562–2570, 2012.
- 16 LU, Q.; JIAO, F. Electrochemical CO₂ reduction: electrocatalyst, reaction mechanism, and process engineering. **Nano Energy**, Amsterdam, v. 29, p. 439–456, 2016.
- 17 ZHU, D.D.; LIU, J.L.; QIAO, S.Z. Recent advances in inorganic heterogeneous electrocatalysts for reduction of carbon dioxide. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 28, n. 18, p. 3423–3452, 2016.
- 18 KUHL, K. P.; HATSUKADE, T.; CAVE, E. R.; ABRAM, D. N.; KIBSGAARD, J.; JARAMILLO, T. F. Electrocatalytic conversion of carbon dioxide to methane and methanol on transition metal surfaces. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 136, n. 40, p. 14107–14113, 2014.
- 19 CHEN, Y.; LI, C.W.; KANAN, M.W. Aqueous CO₂ reduction at very low overpotential on oxide-derived Au nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 134, p. 19969–19972, 2012.
- 20 VOIRY, D.; SHIN, H. S.; LOH, K. P.; CHHOWALLA, M. Low-dimensional catalysts for hydrogen evolution and CO₂ reduction. **Nature Reviews Chemistry**, London, v. 2, n. 1, 2018.
- 21 DUAN, X.; XU, J.; WEI, Z.; MA, J.; GUO, S.; WANG, S. Metal-free carbon materials for CO₂ electrochemical reduction. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 29, n. 41, p. 1701784, 2017.
- 22 HORI, Y. Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes. *In*: MODERN aspects of electrochemistry. New York: Springer, 2008. p. 89–189.
- 23 HORI, Y.; WAKEBE, H.; TSUKAMOTO, T.; KOGA, O. Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 39, p. 1833–1839, 1994.
- 24 BENSON, E. E.; KUBIAK, C. P.; SATHRUM, A. J.; SMIEJA, J. M. Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 38, n. 1, p. 89–99, 2009.
- 25 KUHL, K. P.; CAVE, E. R.; ABRAM, D. N.; JARAMILLO, T. F. New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces. **Energy & Environmental Science**, Cambridge, v. 5, n. 5, p. 7050, 2012.

- 26 LI, C.W.; CISTON, J.; KANAN, M.W. Electroreduction of carbon monoxide to liquid fuel on oxide-derived nanocrystalline copper. **Nature**, London, v. 508, n. 7497, p. 504–507, 2014.
- 27 GENOVESE, C.; SCHUSTER, M. E.; GIBSON, E. K.; GIANOLIO, D.; POSLIGUA, V.; GRAU-CRESPO, R.; CIBIN, G.; WELLS, P. P.; GARAI, D.; SOLOKHA, V.; CALDERON, S. K.; VELASCO-VELEZ, J. J.; AMPELLI, C.; PERATHONER, S.; HELD, G.; CENTI, G.; ARRIGO, R. Operando spectroscopy study of the carbon dioxide electro-reduction by iron species on nitrogen-doped carbon. **Nature Communications**, London, v. 9, n. 1, p. 1–12, 2018.
- 28 YU, X.; PICKUP, P.G. Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC). **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 182, n. 1, p. 124–132, 2008.
- 29 YANG, J.; MA, W.; CHEN, D.; HOLMEN, A.; DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: a review of the effect of CO conversion on methane selectivity. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 470, p. 250–260, 2014.
- 30 ATSONIOS, K.; PANOPOULOS, K. D.; DOUKELIS, A.; KAKARAS, E. Review of palladium membrane use in biorefinery operations. In: PALLADIUM membrane technology for hydrogen production, carbon capture and other applications: principles, energy production and other applications. Cambridge: *Woodhead Publishing*, 2014. Cap. 16, p. 345-368.
- 31 KORTLEVER, R.; SHEN, J.; SCHOUTEN, K. J. P.; CALLE-VALLEJO, F.; KOPER, M. T. M. Catalysts and reaction pathways for the electrochemical reduction of carbon dioxide. **Journal of Physical Chemistry Letters**, Washington, v. 6, n. 20, p. 4073–4082, 2015.
- 32 HANSEN, H. A.; VARLEY, J. B.; PETERSON, A. A.; NØRSKOV, J. K. Understanding trends in the electrocatalytic activity of metals and enzymes for CO₂ reduction to CO. **Journal of Physical Chemistry Letters**, Washington, v. 4, n. 3, p. 388–392, 2013.
- 33 JONES, J.-P.; PRAKASH, G. K. S.; OLAH, G. A. Electrochemical CO₂ reduction: recent advances and current trends. **Israel Journal of Chemistry**, Weinheim, v. 54, n. 10, p. 1451–1466, 2014.
- 34 QIAO, J.; LIU, Y.; HONG, F.; ZHANG, J. A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 43, n. 2, p. 631–675, 2014.
- 35 LU, Q.; ROSEN, J.; ZHOU, Y.; HUTCHINGS, G. S.; KIMMEL, Y. C.; CHEN, J. G.; JIAO, F. A selective and efficient electrocatalyst for carbon dioxide reduction. **Nature Communications**, London, v. 5, p. 1–6, 2014.
- 36 DELACOURT, C.; RIDGWAY, P.L.; KERR, J.B.; NEWMAN, J. Design of an electrochemical cell making syngas (CO+H₂) from CO₂ and H₂O reduction at room temperature. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 155, n. 1, p. B42, 2008.
- 37 YANO, H.; SHIRAI, F.; NAKAYAMA, M.; OGURA, K. Electrochemical reduction of CO₂ at three-phase (gas | liquid | solid) and two-phase (liquid | solid) interfaces on Ag electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 533, n. 1–2, p. 113–118, 2002.

- 38 JHONG, H. R. M.; TORNOW, C. E.; SMID, B.; GEWIRTH, A. A.; LYTH, S. M.; KENIS, P. J. A. A nitrogen-doped carbon catalyst for electrochemical CO₂ conversion to CO with high selectivity and current density. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 10, n. 6, p. 1094–1099, 2017.
- 39 OSMIERI, L.; ESCUDERO-CID, R.; ARMANDI, M.; MONTEVERDE VIDELA, A. H. A.; GARCÍA FIERRO, J. L.; OCÓN, P.; SPECCHIA, S. Fe-N/C catalysts for oxygen reduction reaction supported on different carbonaceous materials. Performance in acidic and alkaline direct alcohol fuel cells. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 205, p. 637–653, 2017.
- 40 CHOI, C. H.; BALDIZZONE, C.; POLYMEROS, G.; PIZZUTILO, E.; KASIAN, O.; SCHUPPERT, A. K.; RANJBAR SAHRAIE, N.; SOUGRATI, M. T.; MAYRHOFER, K. J. J.; JAOUEN, F. Minimizing operando demetallation of Fe-N-C electrocatalysts in acidic medium. **ACS Catalysis**, Washington, v. 6, n. 5, p. 3136–3146, 2016.
- 41 LEE, D. H.; LEE, W. J.; LEE, W. J.; KIM, S. O.; KIM, Y. H. Theory, synthesis, and oxygen reduction catalysis of Fe-porphyrin-like carbon nanotube. **Physical Review Letters**, College Park, v. 106, n. 17, p. 175502, 2011.
- 42 LI, W.; FECHLER, N.; BANDOSZ, T. J. Chemically heterogeneous nitrogen sites of various reactivity in porous carbons provide high stability of CO₂ electroreduction catalysts. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 234, p. 1–9, 2018.
- 43 PAN, F.; LI, B.; XIANG, X.; WANG, G.; LI, Y. Efficient CO₂ electroreduction by highly dense and active pyridinic nitrogen on holey carbon layers with fluorine engineering. **ACS Catalysis**, Washington, v. 9, n. 3, p. 2124–2133, 2019.
- 44 LIU, T.; ALI, S.; LIAN, Z.; LI, B.; SU, D. S. CO₂ electroreduction reaction on heteroatom-doped carbon cathode materials. **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v. 5, n. 41, p. 21596–21603, 2017.
- 45 VARELA, A. S.; JU, W.; STRASSER, P. Molecular nitrogen – carbon catalysts , solid metal organic framework catalysts , and solid metal / nitrogen-doped carbon (MNC) catalysts for the electrochemical CO₂ reduction. **Advanced Energy Materials**, Weinheim, v. 8, n. 30, p. 1703614, 2018.
- 46 LIU, S.; YANG, H.; HUANG, X.; LIU, L.; CAI, W.; GAO, J.; LI, X.; ZHANG, T.; HUANG, Y.; LIU, B. Identifying active sites of nitrogen-doped carbon materials for the CO₂ reduction reaction. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 28, n. 21, p. 1–7, 2018.
- 47 SHARMA, P. P., WU, J., YADAV, R. M., LIU, M., WRIGHT, C. J., TIWARY, C. S., YAKOBSON, B. I., LOU, J., AJAYAN, P. M., & ZHOU, X. D. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays for high-efficiency electrochemical reduction of CO₂: on the understanding of defects, defect density, and selectivity. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 54, n. 46, p. 13701–13705, 2015.

48 WU, J.; YADAV, R. M.; LIU, M.; SHARMA, P. P.; TIWARY, C. S.; MA, L.; ZOU, X.; ZHOU, X. D.; YAKOBSON, B. I.; LOU, J.; AJAYAN, P. M. Achieving highly efficient, selective, and stable CO₂ reduction on nitrogen-doped carbon nanotubes. **ACS Nano**, Washington, v. 9, n. 5, p. 5364–5371, 2015.

49 XU, J.; KAN, Y.; HUANG, R.; ZHANG, B.; WANG, B.; WU, K. H.; LIN, Y.; SUN, X.; LI, Q.; CENTI, G.; SU, D. Revealing the origin of activity in nitrogen-doped nanocarbons towards electrocatalytic reduction of carbon dioxide. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 9, n. 10, p. 1085–1089, 2016.

50 JUNG, H.; LEE, S. Y.; WON, D. H.; KIM, K. J.; CHAE, S. Y.; OH, H. S.; MIN, B. K.; HWANG, Y. J. Understanding Selective Reduction of CO₂ to CO on Modified Carbon Electrocatalysts. **ChemElectroChem**, Weinheim, v. 5, n. 12, p. 1615–1621, 2018.

51 CUI, X.; PAN, Z.; ZHANG, L.; PENG, H.; ZHENG, G. Selective etching of nitrogen-doped carbon by steam for enhanced electrochemical CO₂ reduction. **Advanced Energy Materials**, Weinheim, v. 7, n. 22, p. 1–6, 2017.

52 WU, J.; LIU, M.; SHARMA, P. P.; YADAV, R. M.; MA, L.; YANG, Y.; ZOU, X.; ZHOU, X. D.; VAJTAI, R.; YAKOBSON, B. I.; LOU, J.; AJAYAN, P. M. Incorporation of nitrogen defects for efficient reduction of CO₂ via two-electron pathway on three-dimensional graphene foam. **Nano Letters**, Washington, v. 16, n. 1, p. 466–470, 2016.

53 CHAI, G. L.; GUO, Z. X. Highly effective sites and selectivity of nitrogen-doped graphene/CNT catalysts for CO₂ electrochemical reduction. **Chemical Science**, Cambridge, v. 7, n. 2, p. 1268–1275, 2016.

54 ZHANG, W.; HU, Y.; MA, L.; ZHU, G.; WANG, Y.; XUE, X.; CHEN, R.; YANG, S.; JIN, Z. Progress and perspective of electrocatalytic CO₂ reduction for renewable carbonaceous fuels and chemicals. **Advanced Science**, Weinheim, v. 5, n. 1, p. 1700275, 2018.

55 VARELA, A. S.; RANJBAR SAHRAIE, N.; STEINBERG, J.; JU, W.; OH, H. S.; STRASSER, P. Metal-doped nitrogenated carbon as an efficient catalyst for direct CO₂ electroreduction to CO and hydrocarbons. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 54, n. 37, p. 10758–10762, 2015.

56 JU, W.; BAGGER, A.; HAO, G. P.; VARELA, A. S.; SINEV, I.; BON, V.; ROLDAN CUENYA, B.; KASKEL, S.; ROSSMEISL, J.; STRASSER, P. Understanding activity and selectivity of metal-nitrogen-doped carbon catalysts for electrochemical reduction of CO₂. **Nature Communications**, London, v. 8, n. 1, p. 1–9, 2017.

57 ZHANG, C.; YANG, S.; WU, J.; LIU, M.; YAZDI, S.; REN, M.; SHA, J.; ZHONG, J.; NIE, K.; JALILOV, A. S.; LI, Z.; LI, H.; YAKOBSON, B. I.; WU, Q.; RINGE, E.; XU, H.; AJAYAN, P. M.; TOUR, J. M. Electrochemical CO₂ reduction with atomic iron-dispersed on nitrogen-doped graphene. **Advanced Energy Materials**, Weinheim, n. 8, p. 1703487, 2018.

58 LEONARD, N.; JU, W.; SINEV, I.; STEINBERG, J.; LUO, F.; VARELA, A. S.; ROLDAN CUENYA, B.; STRASSER, P. The chemical identity, state and structure of catalytically active centers during the electrochemical CO₂ reduction on porous Fe-nitrogen-carbon (Fe-N-C) materials. **Chemical Science**, Cambridge, v. 9, n. 22, p. 5064–5073, 2018.

- 59 HUAN, T. N.; RANJBAR, N.; ROUSSE, G.; SOUGRATI, M.; ZITOLO, A.; MOUGEL, V.; JAOUEN, F.; FONTECAVE, M. Electrochemical reduction of CO₂ catalyzed by Fe-N-C materials: a structure-selectivity study. **ACS Catalysis**, Washington, v. 7, n. 3, p. 1520–1525, 2017.
- 60 PAN, F.; ZHANG, H.; LIU, K.; CULLEN, D.; MORE, K.; WANG, M.; FENG, Z.; WANG, G.; WU, G.; LI, Y. Unveiling active sites of CO₂ reduction on nitrogen-coordinated and atomically dispersed iron and cobalt catalysts. **ACS Catalysis**, Washington, v. 8, n. 4, p. 3116–3122, 2018.
- 61 HU, X. M.; HVAL, H. H.; BJERGLUND, E. T.; DALGAARD, K. J.; MADSEN, M. R.; POHL, M. M.; WELTER, E.; LAMAGNI, P.; BUHL, K. B.; BREMHOLM, M.; BELLER, M.; PEDERSEN, S. U.; SKRYDSTRUP, T.; DAASBJERG, K. Selective CO₂ reduction to CO in water using earth-abundant metal and nitrogen-doped carbon electrocatalysts. **ACS Catalysis**, Washington, v. 8, n. 7, p. 6255–6264, 2018.
- 62 PANTEA, D.; DARMSTADT, H.; KALIAGUINE, S.; ROY, C. Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 217, n. 1–4, p. 181–193, 2003.
- 63 YANG, H.; SHANG, L.; ZHANG, Q.; SHI, R.; WATERHOUSE, G. I. N.; GU, L.; ZHANG, T. A universal ligand mediated method for large scale synthesis of transition metal single atom catalysts. **Nature Communications**, London, v. 10, n. 1, p. 1-9, 2019.
- 64 BELLÁR, G.; LENTE, G.; FABIAN, I. Central role of phenanthroline Mono-N-oxide in the decomposition reactions of Tris(1,10-phenanthroline)iron(II) and -iron(III) complexes. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 49, n. 15, p. 3968–3970, 2010.
- 65 ZHENG, Y.; CHENG, P.; XU, J.; HAN, J.; WANG, D.; HAO, C.; ALANAGH, H. R.; LONG, C.; SHI, X.; TANG, Z. MOFs-derived nitrogen-doped nanoporous carbon for electroreduction of CO₂ to CO: the calcining temperature effect and the mechanism. **Nanoscale**, Cambridge, n. 11, p. 4911-4917, 2019.
- 66 DENG, Y.; XIE, Y.; ZOU, K.; JI, X. Review on recent advances in nitrogen-doped carbons: preparations and applications in supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v. 4, n. 4, p. 1144–1173, 2015.
- 67 TRIPKOVIC, V.; VANIN, M.; KARAMAD, M.; BJÖRKETUN, M. E.; JACOBSEN, K. W.; THYGESEN, K. S.; ROSSMEISL, J. Electrochemical CO₂ and CO reduction on metal-functionalized porphyrin-like graphene. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 117, n. 18, p. 9187–9195, 2013.
- 68 HARVEY, A. E.; MANNING, D. L. Spectrophotometric studies of empirical formulas of complex ions. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 74, n. 19, p. 4744–4746, 1952.
- 69 GAINES, A.; HAMMETT, L. P.; WALDEN, G. H. The structure and properties of mononuclear and polynuclear phenanthroline-ferric complexes. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 58, n. 9, p. 1668–1674, 1936.

70 BRANDT, W. W.; HOWSMON, W. B. Metal-amine coordination compounds II. The Iron(III)-1,10-Phenanthroline system in glacial acetic acid. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 76, n. 24, p. 6319–6320, 1954.

71 KIMURA, M.; WADA, G. Kinetics of the oxidation reactions of iodide and Iron(II) ions by Tris (1,10-phenanthroline) iron (III) ion in aqueous mixtures of methanol and ethanol. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 17, n. 8, p. 2239–2242, 1978.

72 JAMAL, M. M. EL; HAMMUD, H. H. About the instability of $[\text{Fe}(\text{III})(\text{phen})_3]^{3+}$. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, Sofia, v. 43, n. 3, p. 349–356, 2008.

73 BRATERMAN, P. S.; SONG, J. I.; PEACOCK, R. D. Electronic absorption spectra of the Iron(II) complexes of 2, 2'-Bipyridine, 2, 2'-Bipyrimidine, 1, 10-Phenanthroline, and 2, 2':6',2''-Terpyridine and their reduction products. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 31, n. 4, p. 555–559, 1992.

74 MCWHINNIE, W. R.; MILLER, J. D. The chemistry of complexes containing 2,2'-bipyridyl, 1,10-phenanthroline, or 2,2',6',2''-terpyridyl as ligands. **Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry**, Maryland Heights, v. 12, n. C, p. 135–215, 1970.

75 KHEDEKAR, A. V.; LEWIS, J.; MABBS, F. E.; WEIGOLD, H. The composition and magnetic properties of some Iron(III) 1,10-Phenanthroline and Bipyridyl complexes. **Journal of the Chemical Society A: inorganic, physical, theoretical**, London, p. 1561–1564, 1967.

76 SANETUNTIKUL, J.; SHANMUGAM, S. High pressure pyrolyzed non-precious metal oxygen reduction catalysts for alkaline polymer electrolyte membrane fuel cells. **Nanoscale**, Cambridge, v. 7, n. 17, p. 7644–7650, 2015.

77 PENG, H.; MO, Z.; LIAO, S.; LIANG, H.; YANG, L.; LUO, F.; SONG, H.; ZHONG, Y.; ZHANG, B. High performance Fe- and N- Doped carbon catalyst with graphene structure for oxygen reduction. **Scientific Reports**, London, v. 3, p. 1–7, 2013.

78 CHAN, Y. Z.; DAI, Y.; LI, R.; ZOU, J. L.; TIAN, G. H.; FU, H. G. Low-temperature synthesized nitrogen-doped iron/iron carbide/partly-graphitized carbon as stable cathode catalysts for enhancing bioelectricity generation. **Carbon**, Oxford, v. 89, p. 8–19, 2015.

79 WU, G.; CHEN, Z.; ARTYUSHKOVA, K.; GARZON, F.H.; ZELENAY, P. Polyaniline-derived non-precious catalyst for the polymer electrolyte fuel cell cathode. **ECS Transactions**, Pennington, v. 16, n. 2, p. 159–170, 2008.

80 MENG, F. L.; WANG, Z. L.; ZHONG, H. X.; WANG, J.; YAN, J. M.; ZHANG, X. B. Reactive multifunctional template-induced preparation of Fe-N-Doped mesoporous carbon microspheres towards highly efficient electrocatalysts for oxygen reduction. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 28, n. 36, p. 7948–7955, 2016.

81 MA, X.; LEI, Z.; FENG, W.; YE, Y.; FENG, C. Living Fe mineral@bacteria encrustation-derived and self-templated preparation of a mesoporous Fe-N-C electrocatalyst with high activity for oxygen reduction. **Carbon**, Oxford, v. 123, p. 481–491, 2017.

82 ZHAO, Y.; WATANABE, K.; HASHIMOTO, K. Self-supporting oxygen reduction electrocatalysts made from a nitrogen-rich network polymer. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 134, n. 48, p. 19528–19531, 2012.

83 YAMASHITA, T.; HAYES, P. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 254, n. 8, p. 2441–2449, 2008.

84 PETRAN, A.; RADU, T.; CULIC, B.; TURCU, R. Tailoring the properties of magnetite nanoparticles clusters by coating with double inorganic layers. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 390, n. 08, p. 1–6, 2016.

85 RIVAS, J.; IÑIGUEZ, J.; MORENO, E. A simple model for magnetic after-effects in magnetite at room temperature. **Applied Physics A**, Heidelberg, v. 42, p. 133–137, 1987.

86 ALLEN, P. D.; HAMPSON, N. A.; BIGNOLD, G. J. The electrodisolution of magnetite. Part I. The electrochemistry of Fe₃O₄/C discs-potentiodynamic experiments. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 99, n. 3, p. 299–309, 1979.

87 TSURU, T. Anodic dissolution mechanisms of metals and alloys. **Materials Science and Engineering A**, Amsterdam, v. 146, n. 1–2, p. 1–14, 1991.

88 SCHWEICKERT, H.; LORENZ, W. J.; FRIEDBURG, H. Impedance measurements of the anodic iron dissolution. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 127, n. 8, p. 1693–1701, 1980.

89 BOCKRIS, J. O. M.; DRAZIC, D.; DESPIC, A. R. The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 4, n. 2–4, p. 325–361, 1961.

90 KELLY, E. J. The active iron electrode: I. Iron dissolution and hydrogen evolution reactions in acidic sulfate solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 112, n. 2, p. 124–131, 1965.

91 ALLEN, P. D.; HAMPSON, N. A.; BIGNOLD, G. J. The electrodisolution of magnetite Part II. The oxidation of bulk magnetite. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 111, n. 2, p. 223–233, 1980.

92 HAWTHORNE, K. L.; PETEK, T. J.; MILLER, M. A.; WAINRIGHT, J. S.; SAVINELL, R. F. An investigation into factors affecting the iron plating reaction for an all-Iron flow battery. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 162, n. 1, p. A108–A113, 2015.

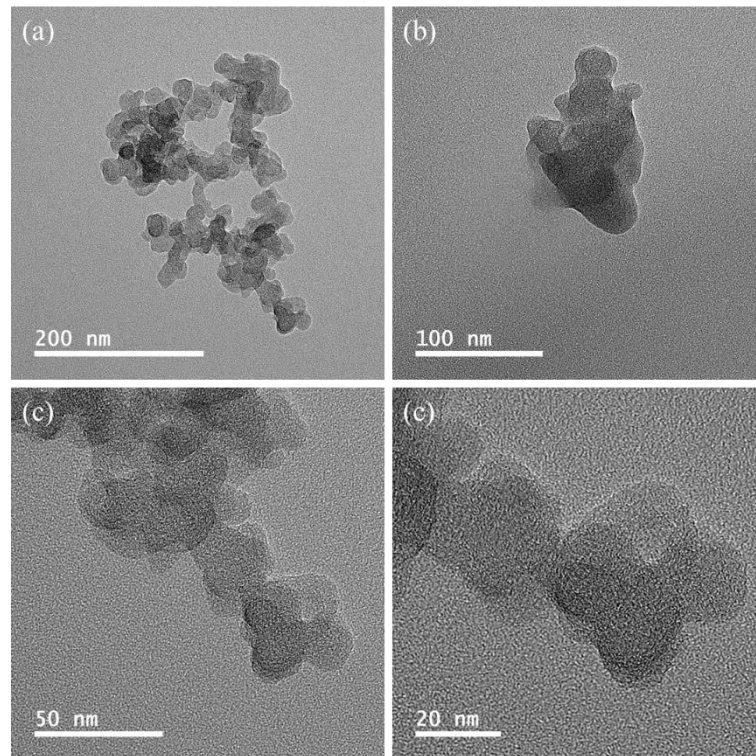
93 CHEN, C. S.; HANDOKO, A. D.; WAN, J. H.; MA, L.; REN, D.; YEO, B. S. Stable and selective electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene on copper mesocrystals. **Catalysis Science & Technology**, Cambridge, v. 5, n. 1, p. 161–168, 2015.

94 TAVAKKOLI, M.; KALLIO, T.; REYNAUD, O.; NASIBULIN, A. G.; JOHANS, C.; SAINIO, J.; JIANG, H.; KAUPPINEN, E. I.; LAASONEN, K. Single-Shell Carbon-encapsulated iron nanoparticles: synthesis and high electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 54, n. 15, p. 4535–4538, 2015.

95 WANG, R.; SUN, X.; OULD-CHIKH, S.; OSADCHII, D.; BAI, F.; KAPTEIJN, F.; GASCON, J. Metal-Organic-Framework-Mediated nitrogen-doped carbon for CO₂ electrochemical reduction. **ACS Applied Materials and Interfaces**, Washington, v. 10, n. 17, p. 14751–14758, 2018.

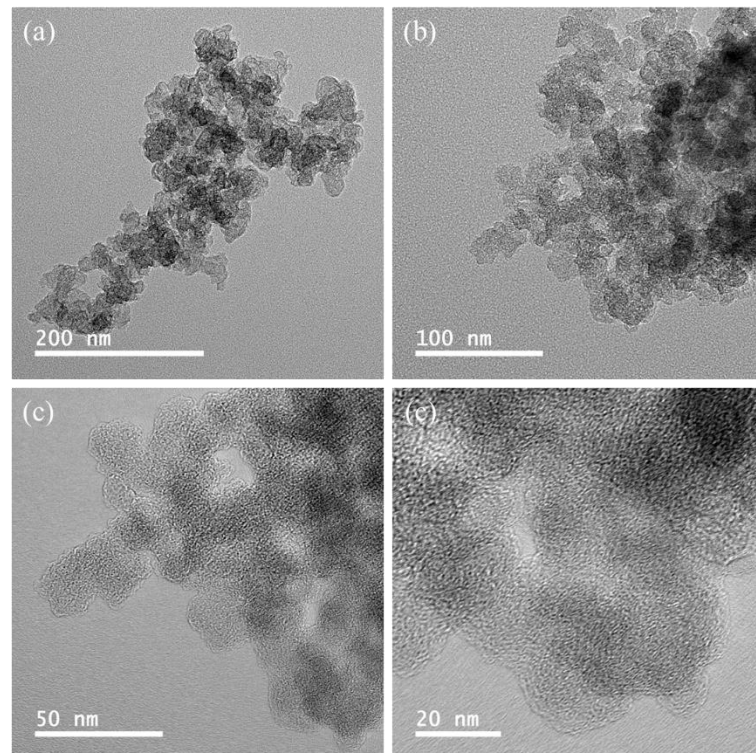
7 MATERIAL SUPLEMENTAR

Figura S1 – Imagem de TEM para carbono Black pearls tratado a 1050 °C em argônio.



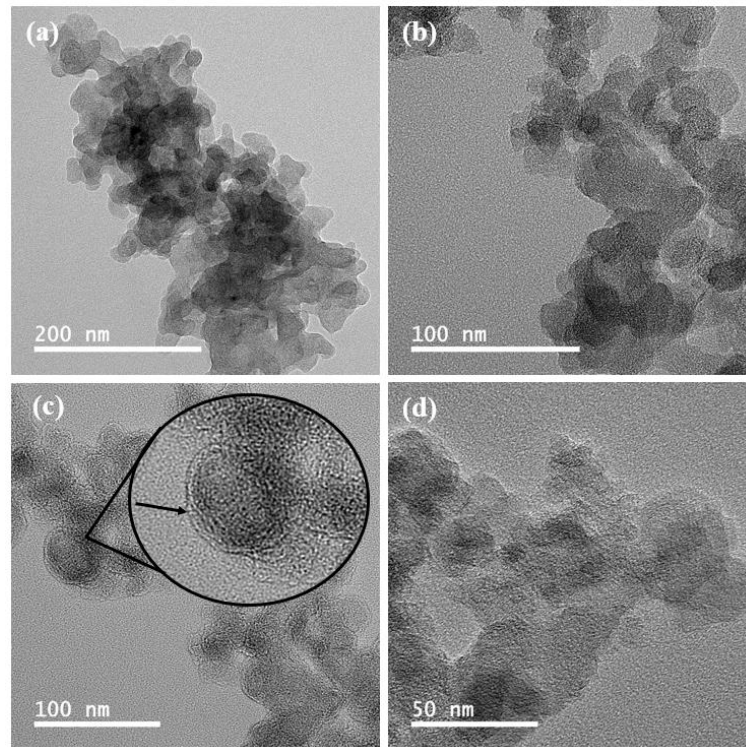
Fonte: Autoria própria

Figura S2 – Imagem de TEM para o material N₇C₉₃.



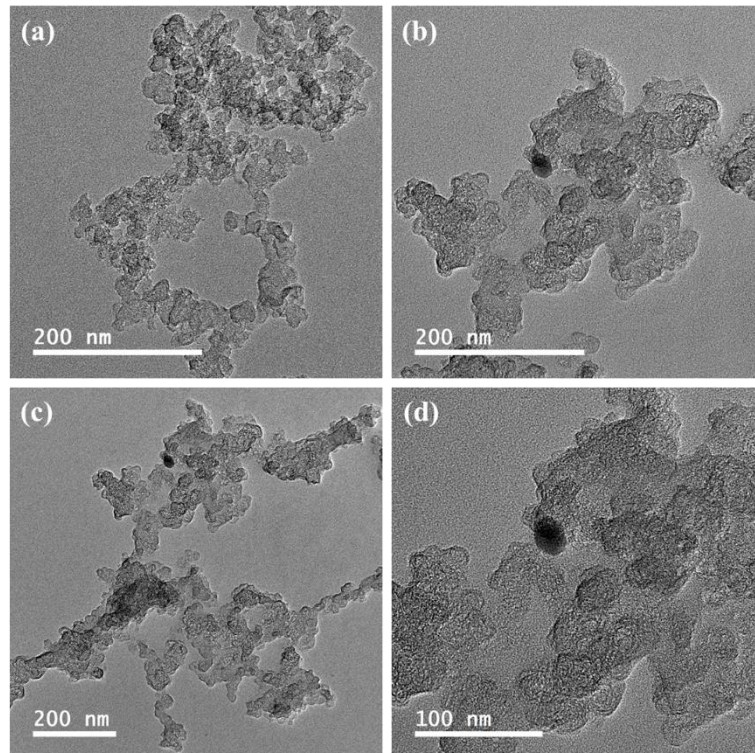
Fonte: Autoria própria

Figura S3 – Imagem de TEM para o material Fe_2C_{98} .



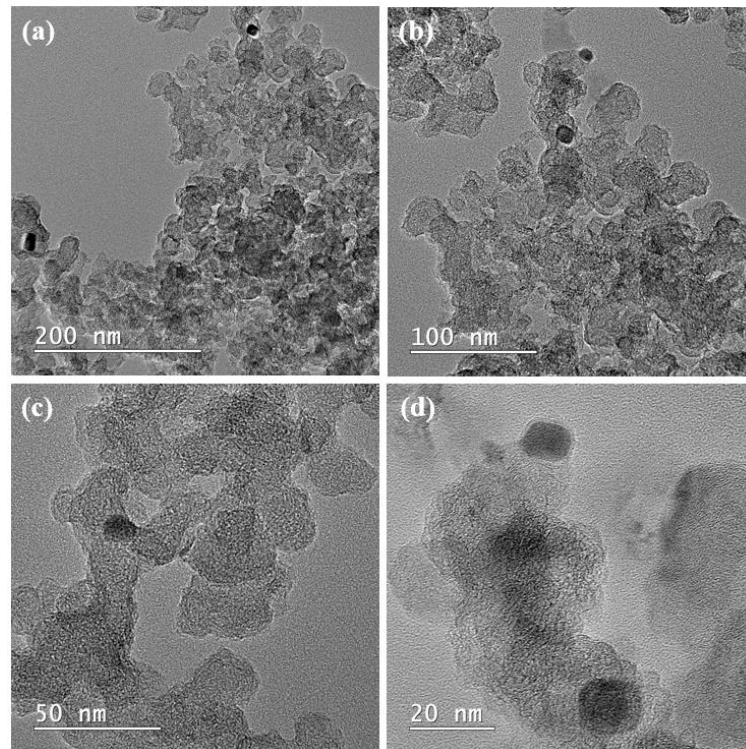
Fonte: Autoria própria

Figura S4 - Imagem de TEM para o material $\text{Fe}_{0,5}\text{N}_4\text{C}_{95,5}$.



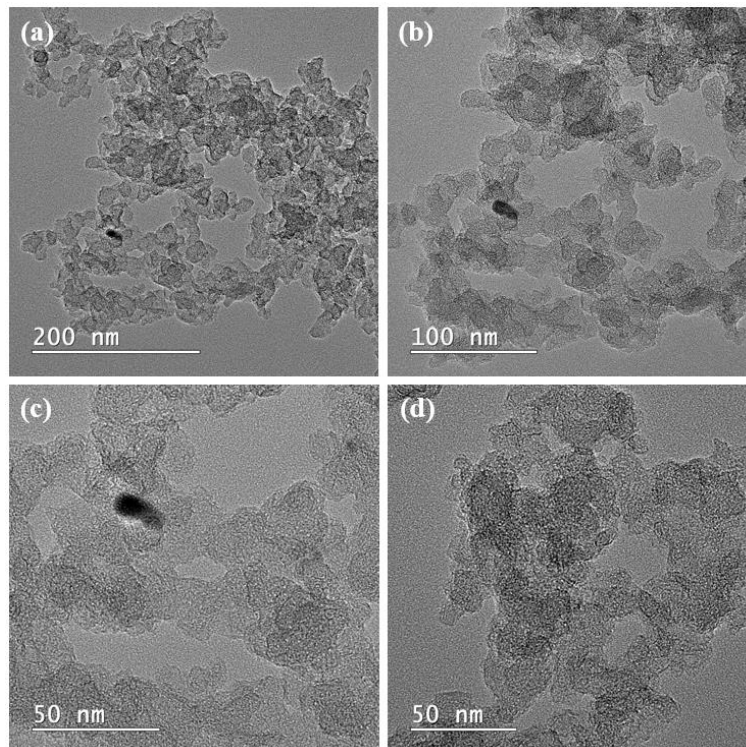
Fonte: Autoria própria

Figura S5 – Imagem de TEM para o material $\text{Fe}_1\text{N}_1\text{C}_{98}$.



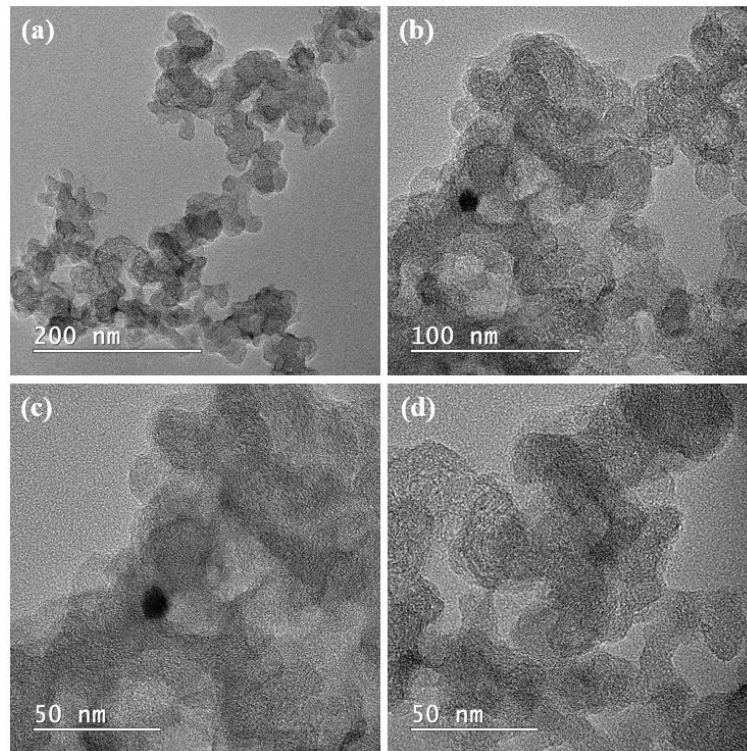
Fonte: Autoria própria

Figura S6 – Imagem de TEM para o material $\text{Fe}_1\text{N}_{1,5}\text{C}_{97,5}$.



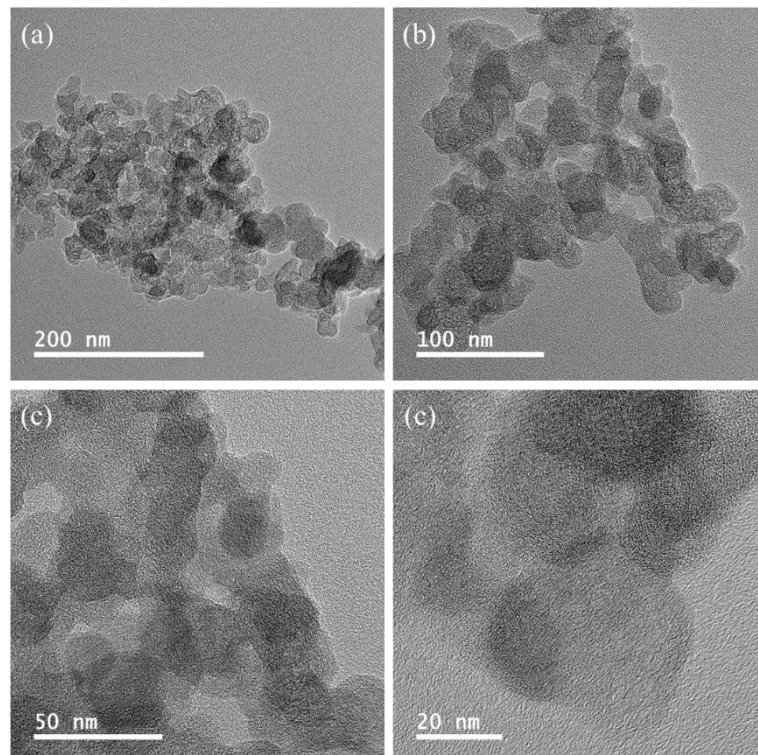
Fonte: Autoria própria

Figura S7 – Imagem de TEM para o material $\text{Fe}_1\text{N}_3\text{C}_{96}$.



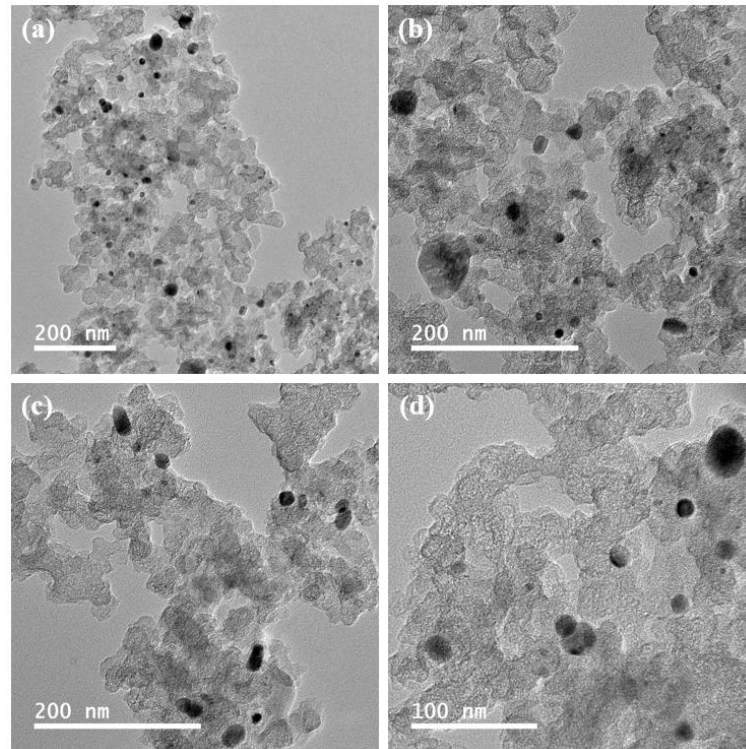
Fonte: Autoria própria

Figura S8 – Imagem de TEM para o material $\text{Fe}_1\text{N}_7\text{C}_{92}$.



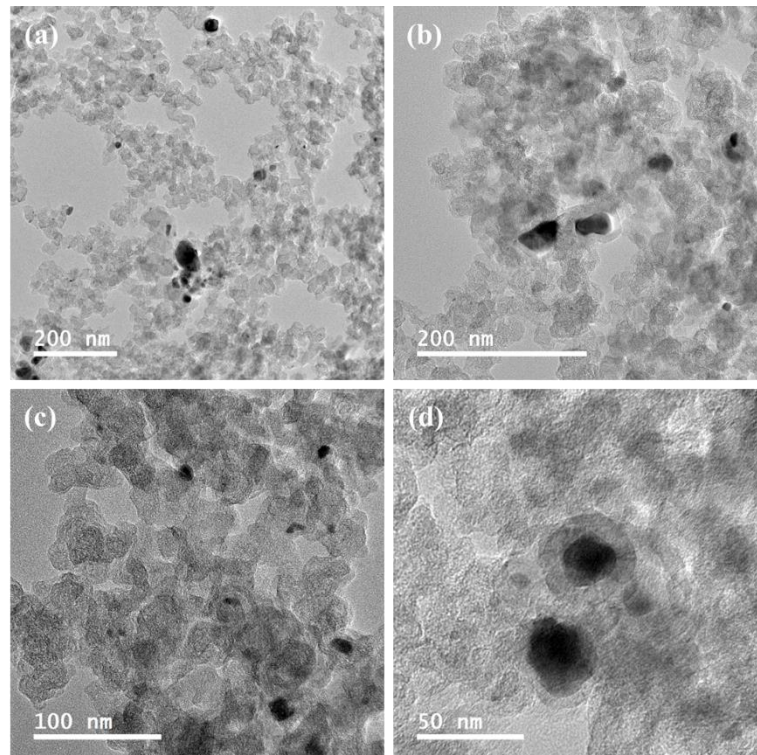
Fonte: Autoria própria

Figura S9 – Imagem de TEM para o material $\text{Fe}_5\text{N}_5\text{C}_{90}$.



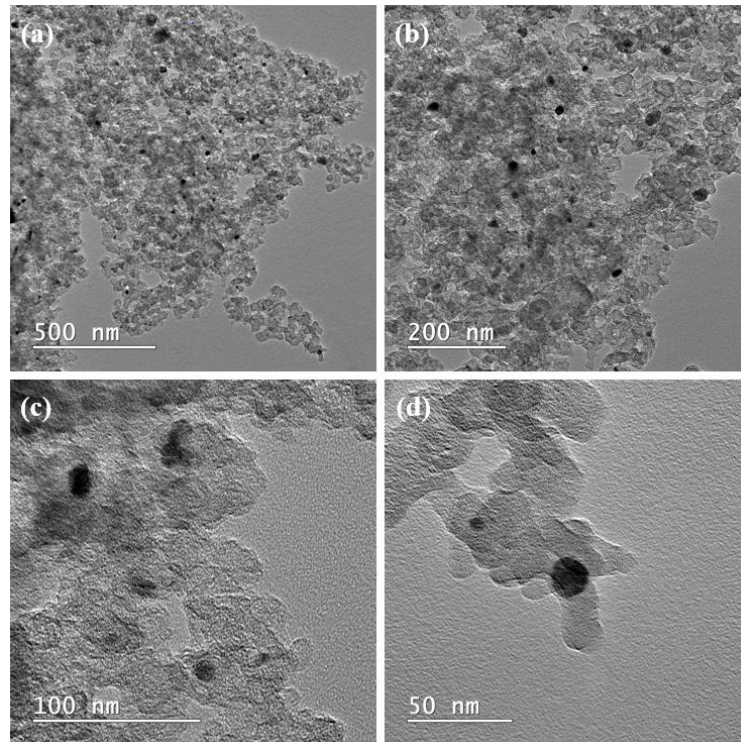
Fonte: Autoria própria

Figura S10 – Imagem de TEM para o material $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$.



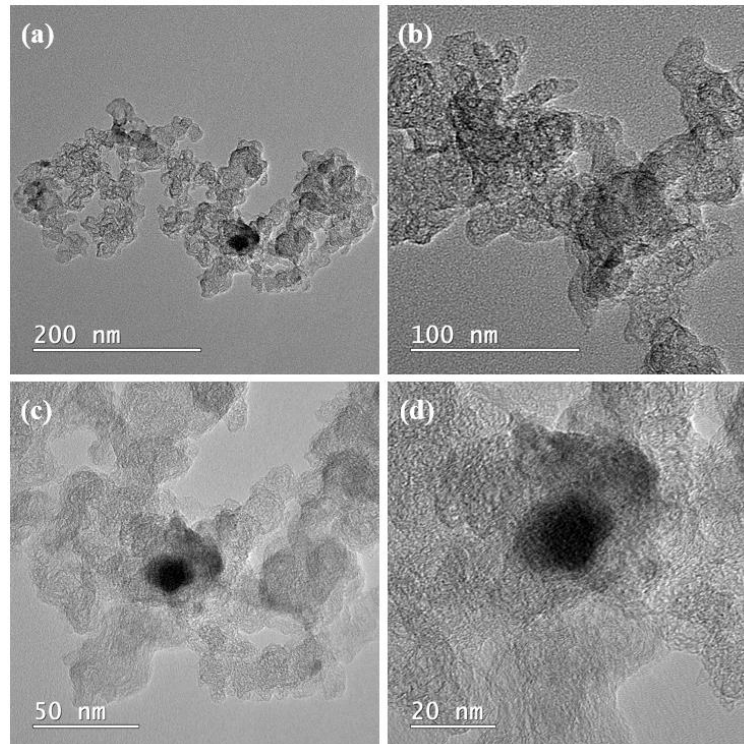
Fonte: Autoria própria

Figura S11 – Imagem de TEM para o material $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$.



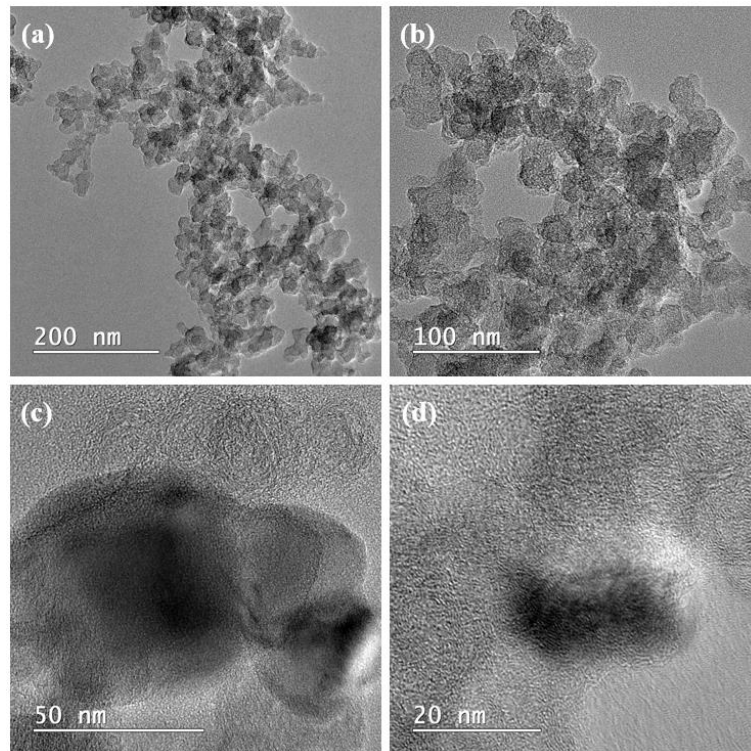
Fonte: Autoria própria

Figura S12 – Imagem de TEM para o material $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}\text{H}^+$.



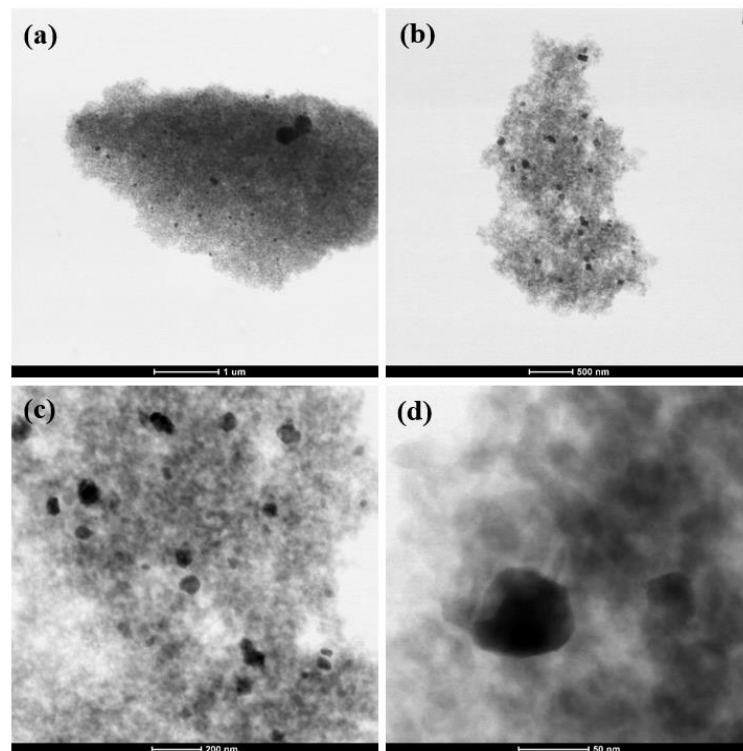
Fonte: Autoria própria

Figura S13 – Imagem de TEM para o material FeNC-filtrado.



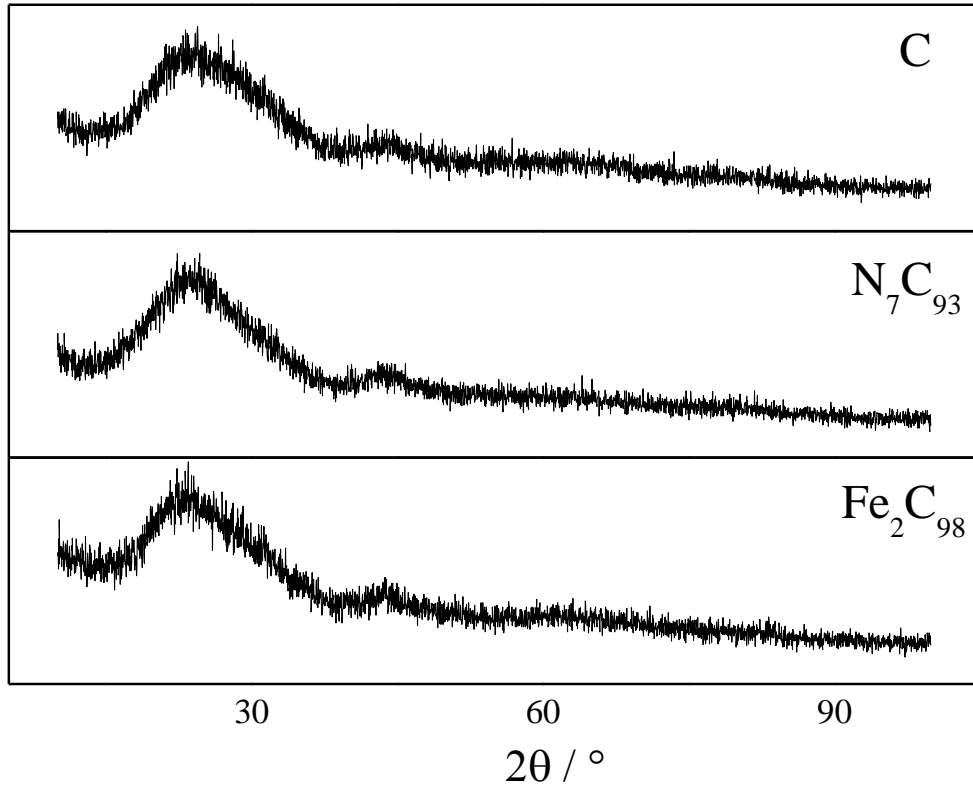
Fonte: Autoria própria

Figura S14 – Imagem de TEM para o material $\text{Fe}_2(\text{phen})_4\text{C}$.



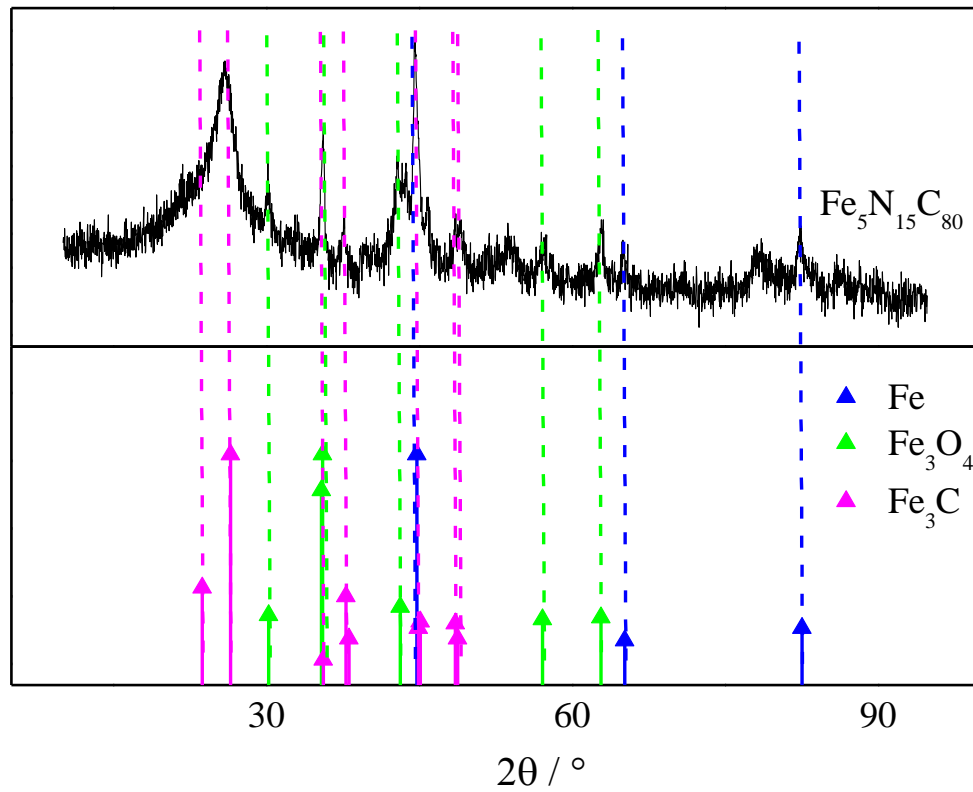
Fonte: Autoria própria

Figura S15 – Difratoogramas de Raios X para os materiais branco C; N_7C_{93} e Fe_2N_{98} .



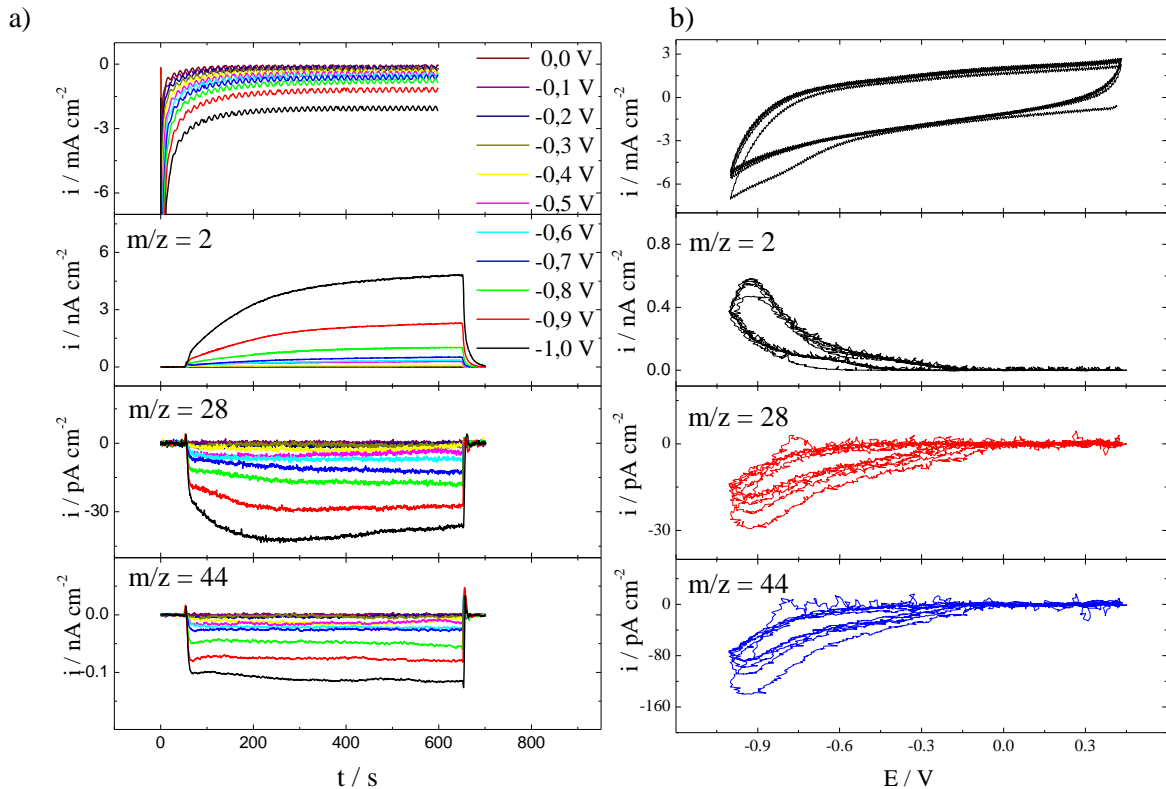
Fonte: Autoria própria

Figura S16 – Difratoograma de Raios X do material $Fe_5N_{15}C_{80}$ com as fases correspondentes



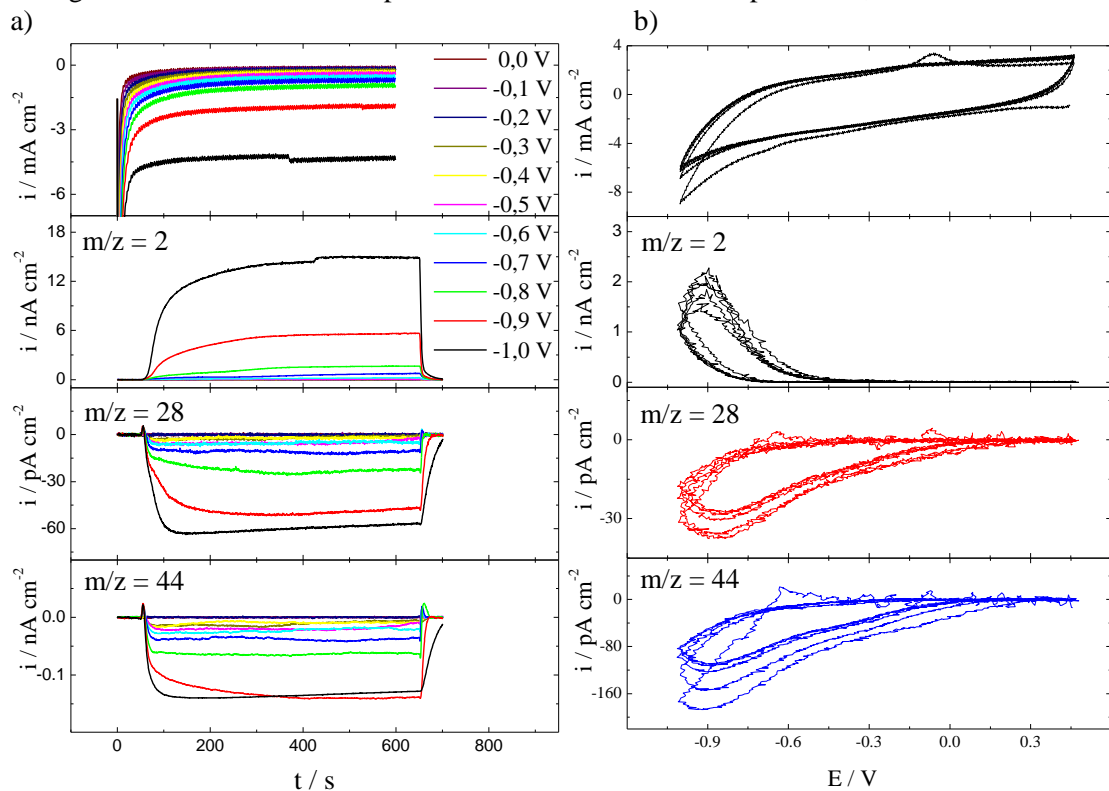
Fonte: Autoria própria

Figura S17 – Desempenho eletrocatalítico da redução de CO_2 sobre carbono. a) cronoamperograma; b) voltamograma cíclico com suas respectivas correntes iônicas das espécies H_2 ; CO e CO_2 .



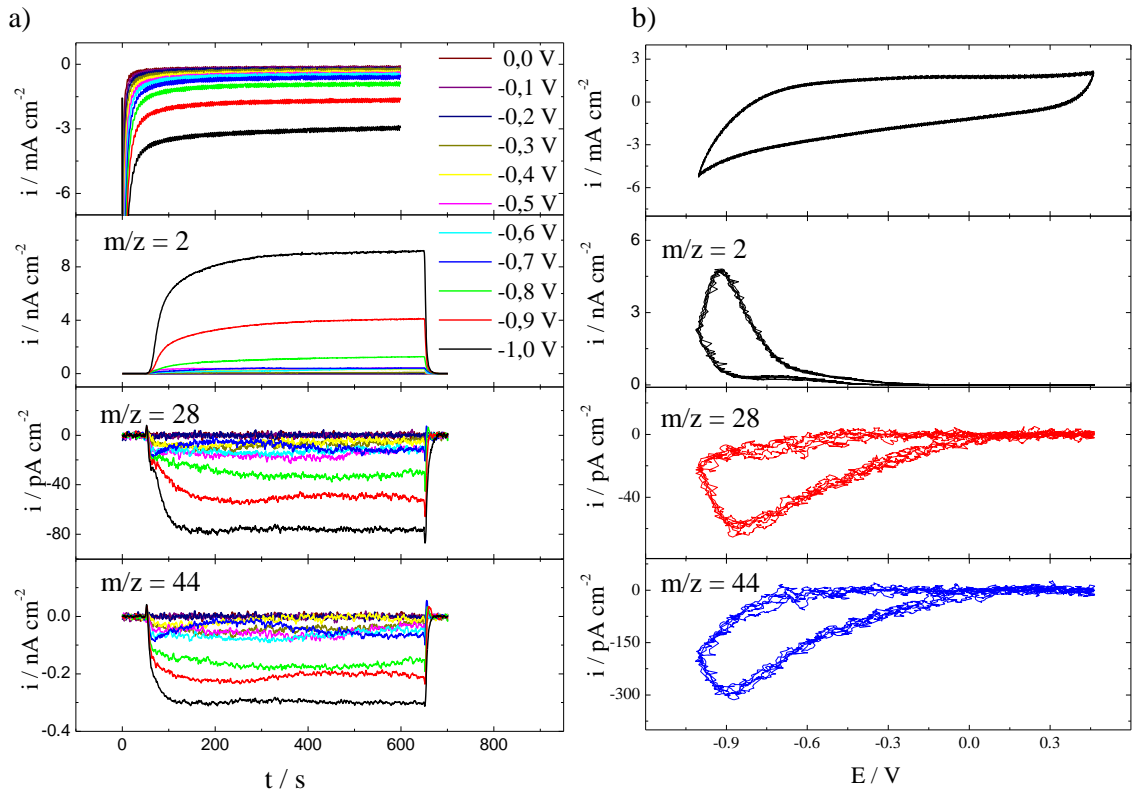
Fonte: Autoria própria

Figura S18 – Desempenho eletrocatalítico da redução de CO_2 sobre Fe_2C_{98} . a) cronoamperograma; b) voltamograma cíclico com suas respectivas correntes iônicas das espécies H_2 ; CO e CO_2 .



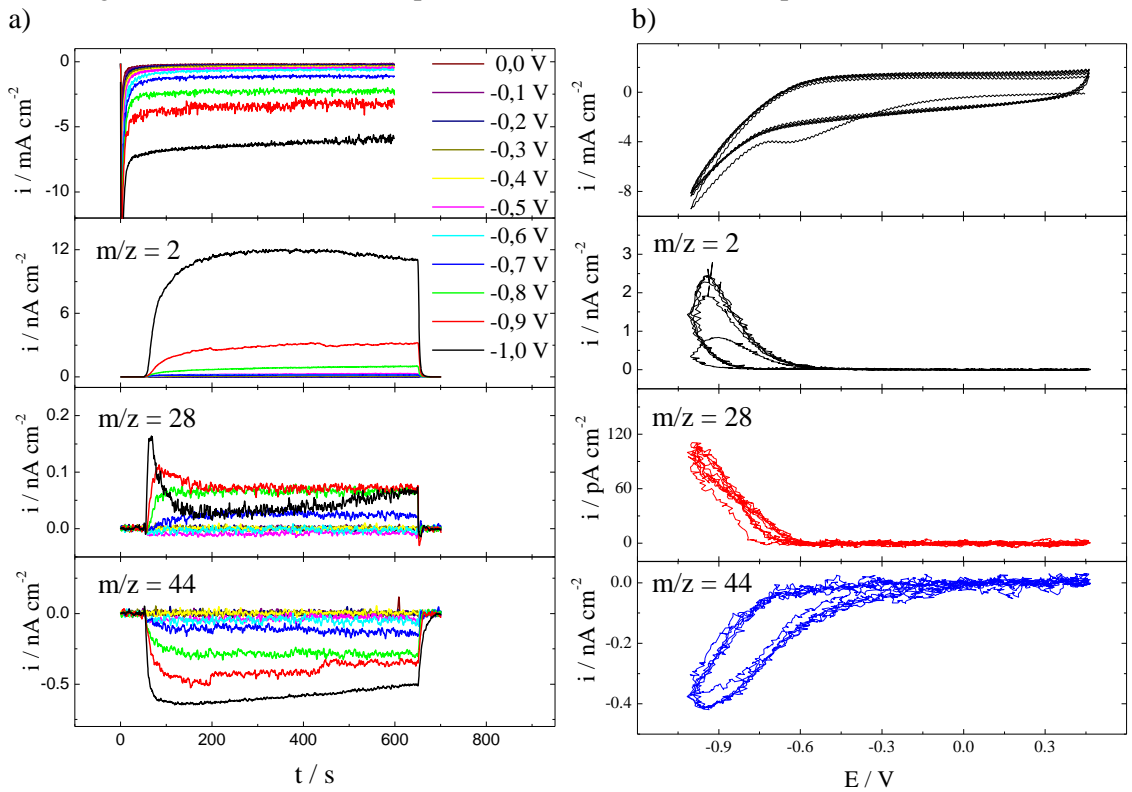
Fonte: Autoria própria

Figura S19 – Desempenho electrocatalítico da redução de CO_2 sobre N_7C_{93} . a) cronoamperograma; b) voltamograma cíclico com suas respectivas correntes iônicas das espécies H_2 ; CO e CO_2 .



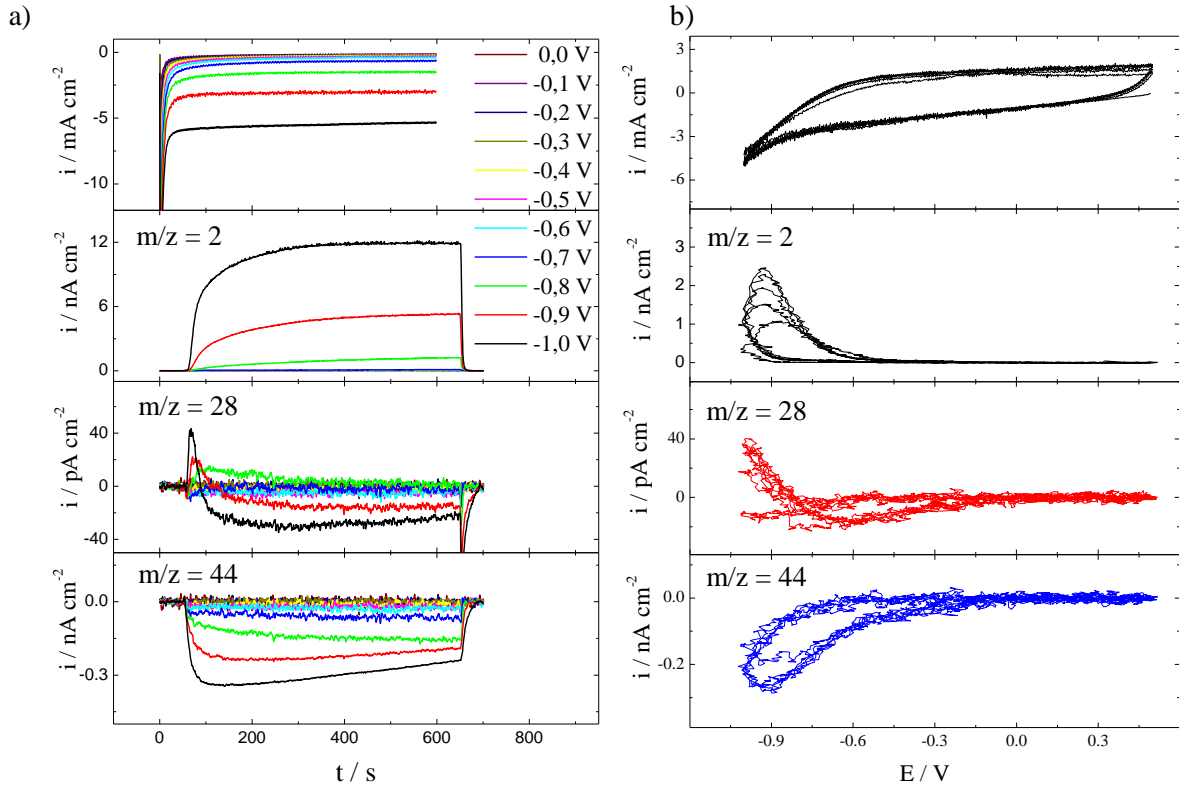
Fonte: Autoria própria

Figura S20 – Desempenho electrocatalítico da redução de CO_2 sobre $\text{Fe}_{0,5}\text{N}_4\text{C}_{95,5}$. a) cronoamperograma; b) voltamograma cíclico com suas respectivas correntes iônicas das espécies H_2 ; CO e CO_2 .



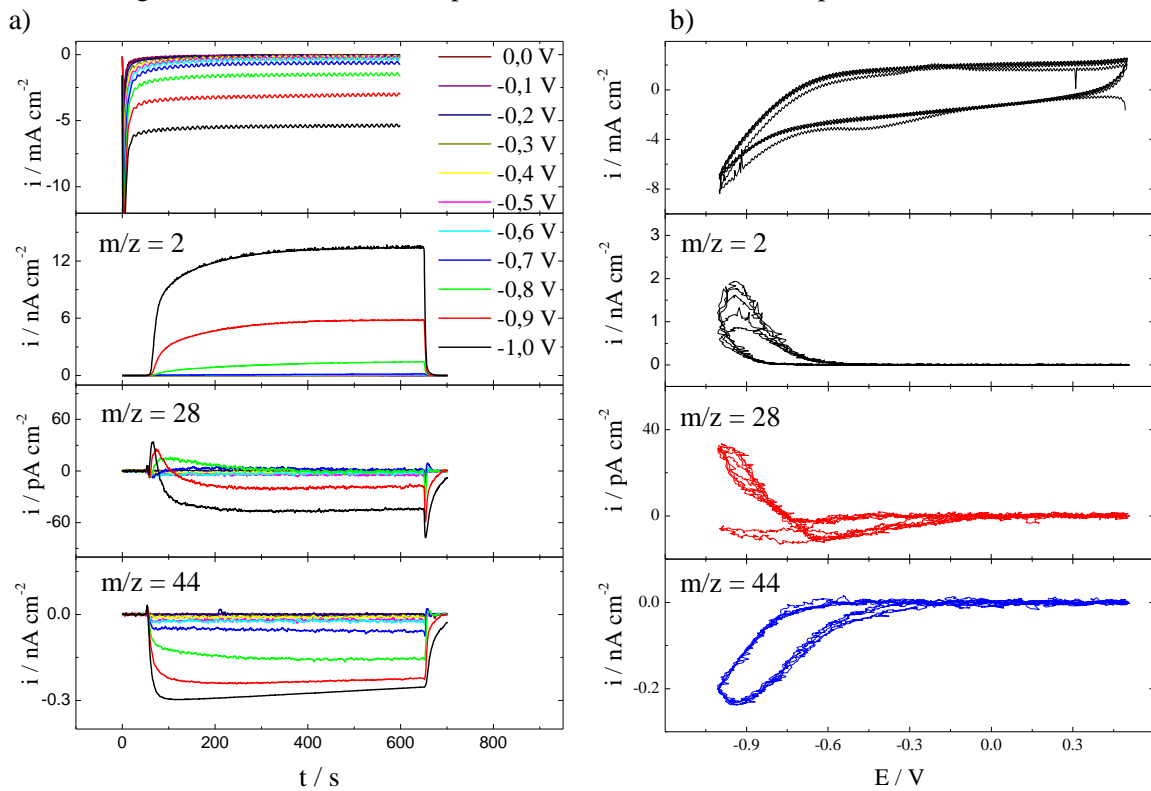
Fonte: Autoria própria

Figura S21 – Desempenho eletrocatalítico da redução de CO_2 sobre $\text{Fe}_1\text{N}_1\text{C}_{98}$. a) cronoamperograma; b) voltamograma cíclico com suas respectivas correntes iônicas das espécies H_2 ; CO e CO_2 .



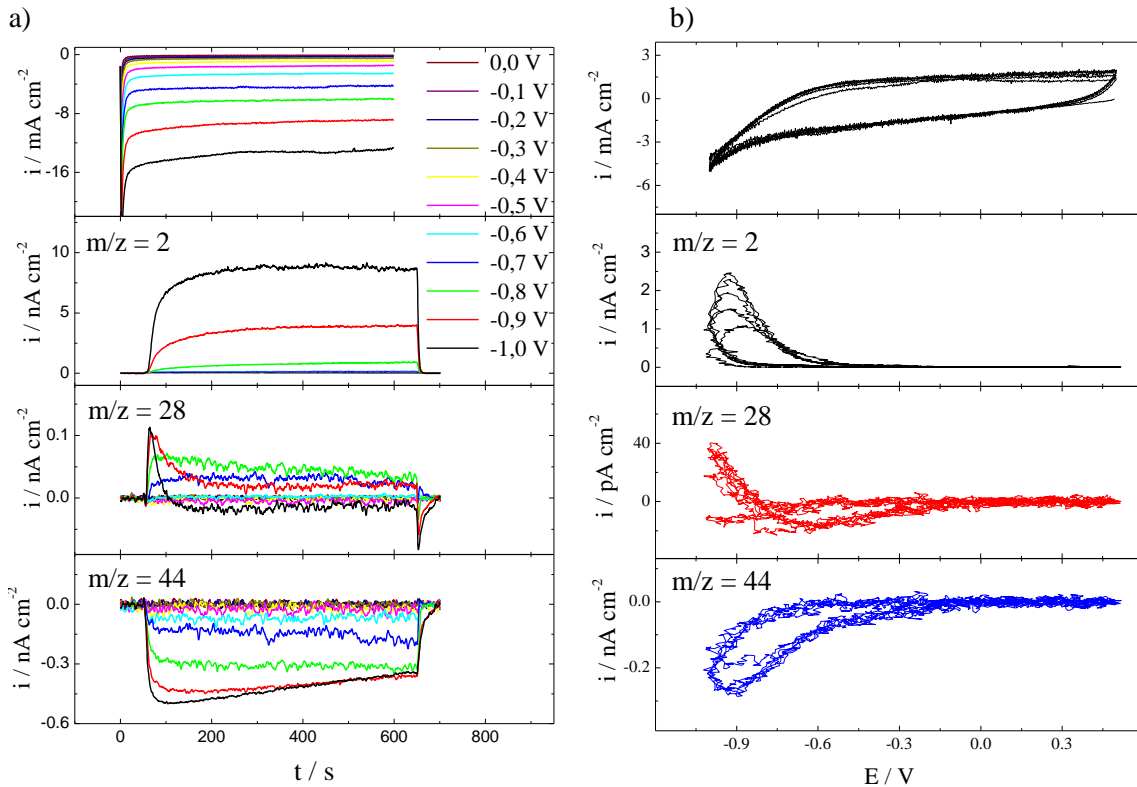
Fonte: Autoria própria

Figura S22 – Desempenho eletrocatalítico da redução de CO_2 sobre $\text{Fe}_1\text{N}_{1,5}\text{C}_{97,5}$. a) cronoamperograma; b) voltamograma cíclico com suas respectivas correntes iônicas das espécies H_2 ; CO e CO_2 .



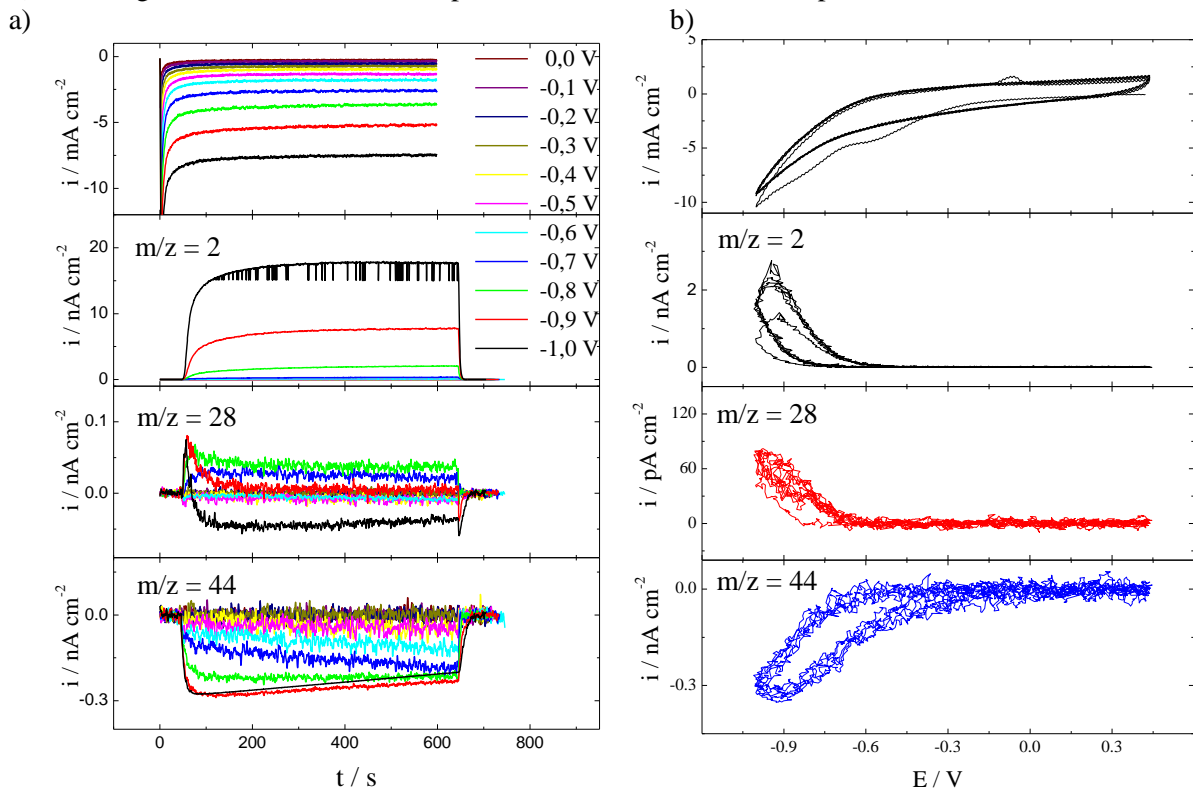
Fonte: Autoria própria

Figura S23 – Desempenho eletrocatalítico da redução de CO_2 sobre $\text{Fe}_1\text{N}_3\text{C}_{96}$. a) cronoamperograma; b) voltamograma cíclico com suas respectivas correntes iônicas das espécies H_2 ; CO e CO_2 .



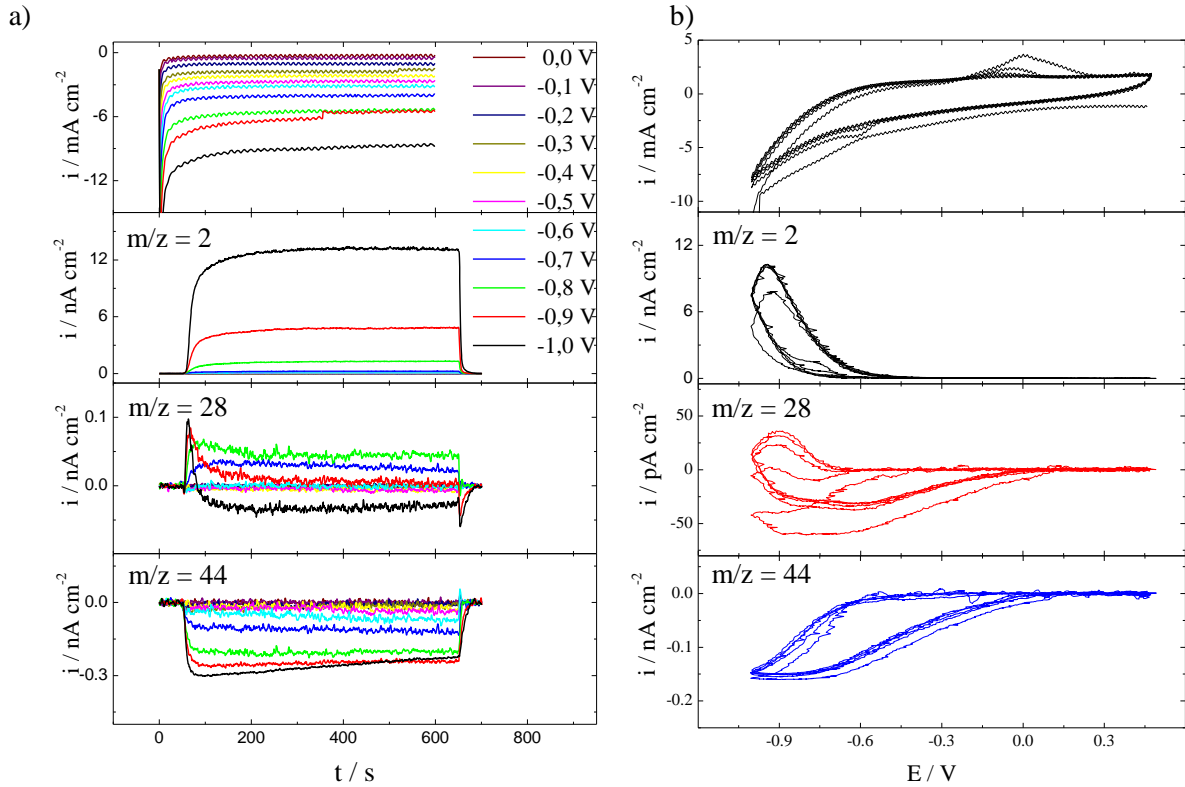
Fonte: Autoria própria

Figura S24 – Desempenho eletrocatalítico da redução de CO_2 sobre $\text{Fe}_1\text{N}_7\text{C}_{92}$. a) cronoamperograma; b) voltamograma cíclico com suas respectivas correntes iônicas das espécies H_2 ; CO e CO_2 .



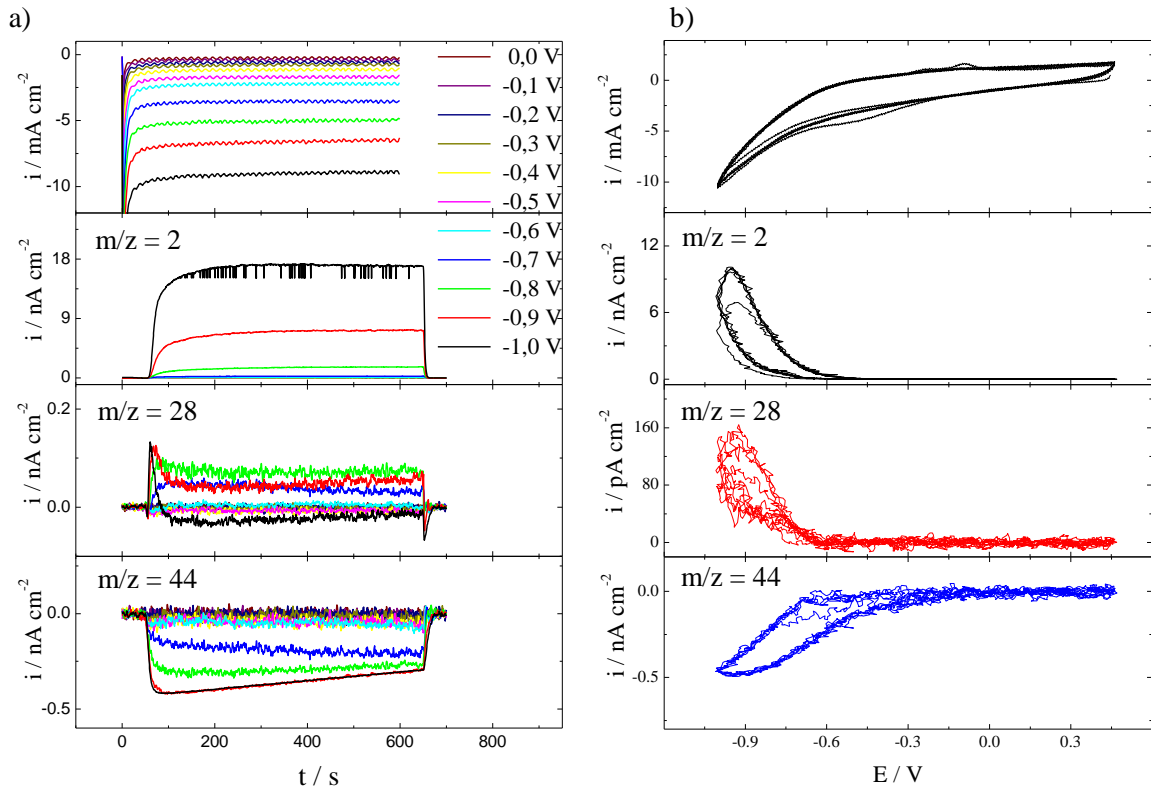
Fonte: Autoria própria

Figura S25 – Desempenho eletrocatalítico da redução de CO_2 sobre $\text{Fe}_5\text{N}_5\text{C}_{90}$. a) cronoamperograma; b) voltamograma cíclico com suas respectivas correntes iônicas das espécies H_2 ; CO e CO_2 .



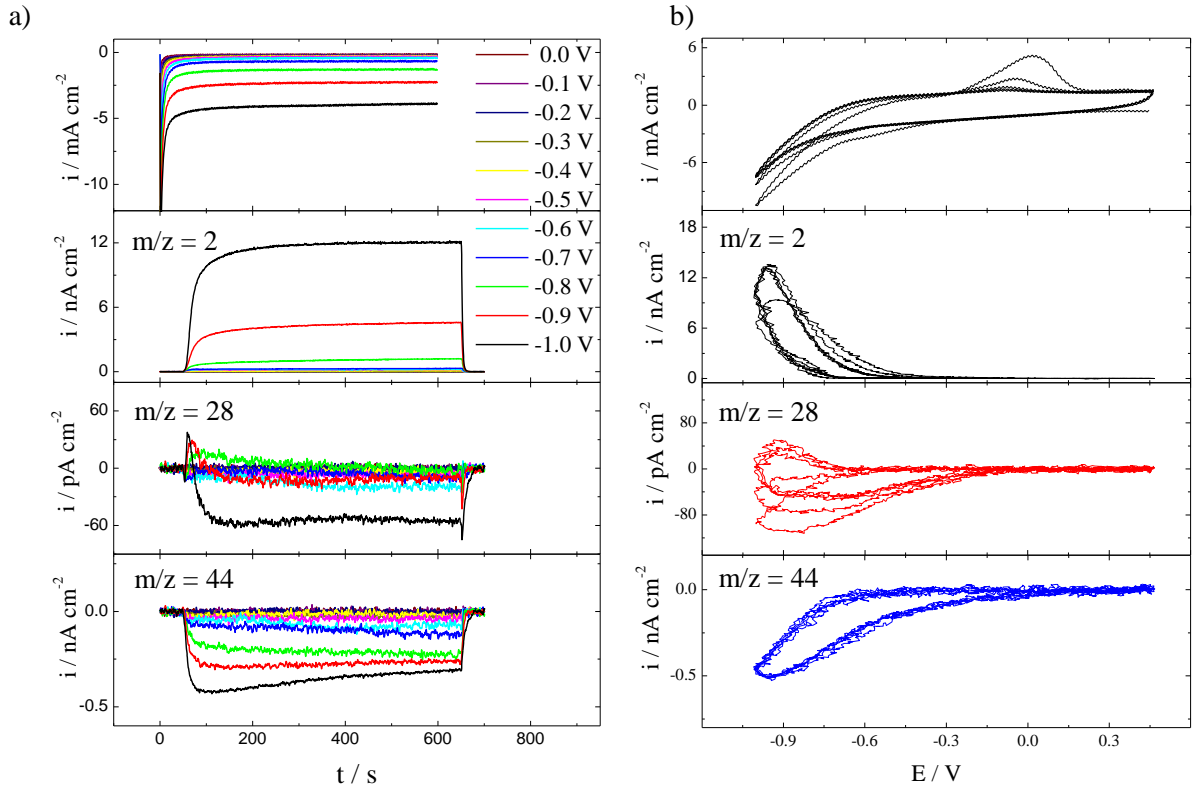
Fonte: Autoria própria

Figura S26 – Desempenho eletrocatalítico da redução de CO_2 sobre $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$. a) cronoamperograma; b) voltamograma cíclico com suas respectivas correntes iônicas das espécies H_2 ; CO e CO_2 .



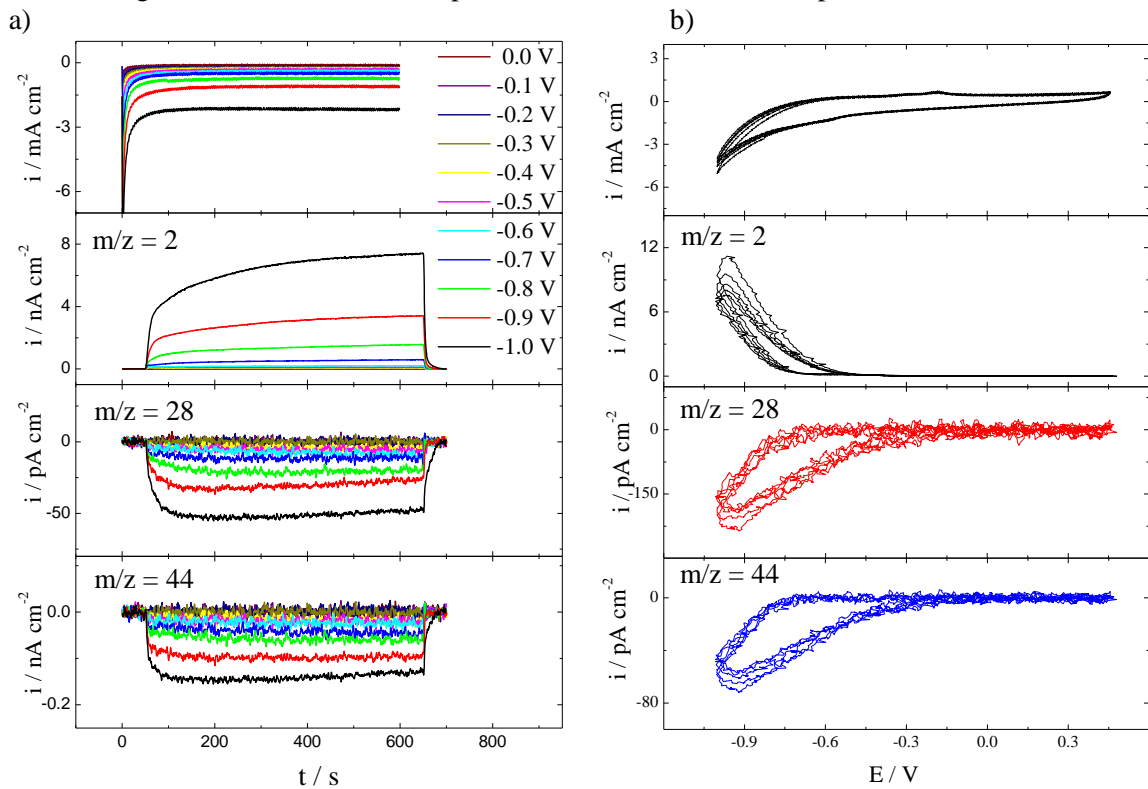
Fonte: Autoria própria

Figura S27 – Desempenho eletrocatalítico da redução de CO₂ sobre Fe₁₀N₁₀C₈₀. a) cronoamperograma; b) voltamograma cíclico com suas respectivas correntes iônicas das espécies H₂; CO e CO₂.



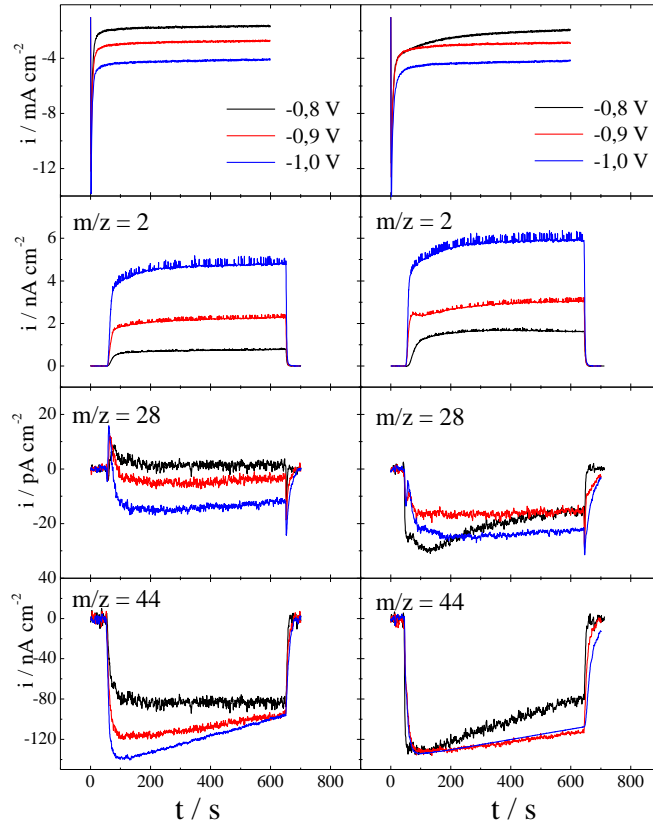
Fonte: Autoria própria

Figura S28 – Desempenho eletrocatalítico da redução de CO₂ sobre Fe₅N₁₅C₈₀. a) cronoamperograma; b) voltamograma cíclico com suas respectivas correntes iônicas das espécies H₂; CO e CO₂.



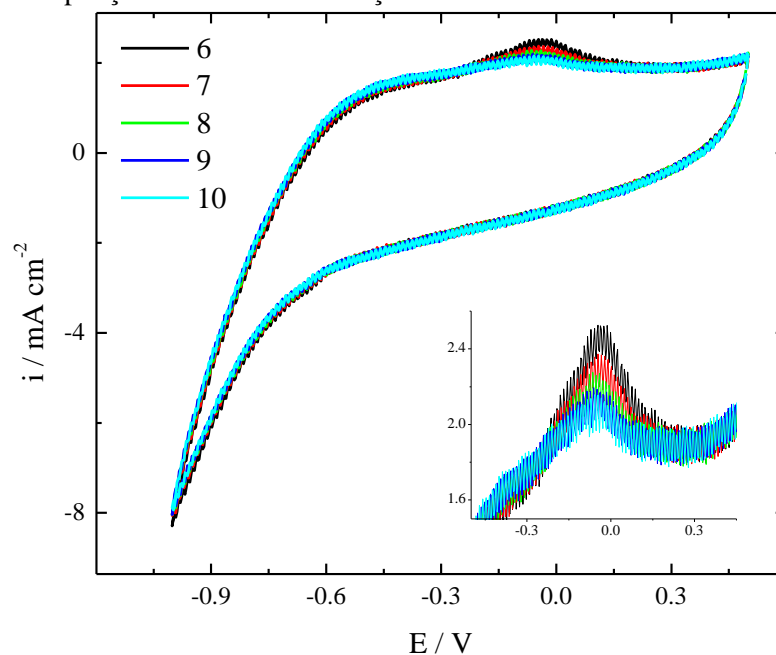
Fonte: Autoria própria

Figura S29 – Curvas de cronoamperometria obtidas durante os experimentos de DEMS on-line, em diferentes potenciais, para a eletrorredução de CO_2 em eletrólito de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com CO_2 para o electrocatalisador $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$ com (esquerda) e sem (direita) o processo de ativação. Correntes faradaicas com as respectivas correntes iônicas referentes aos fragmentos de massa/carga, $m/z = 2$ (H_2); $m/z = 28$ (CO) e $m/z = 44$ (CO_2).



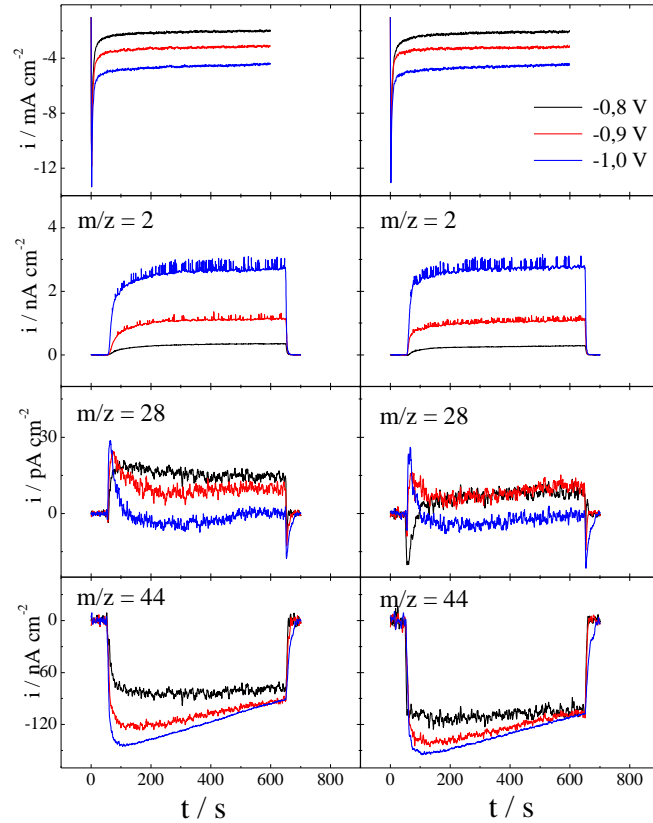
Fonte: Autoria própria

Figura S30 – Curvas de voltametria cíclica para o material $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{80}$, ciclos 6 a 10. A figura inserida corresponde a uma ampliação da zona de dissolução de Fe.



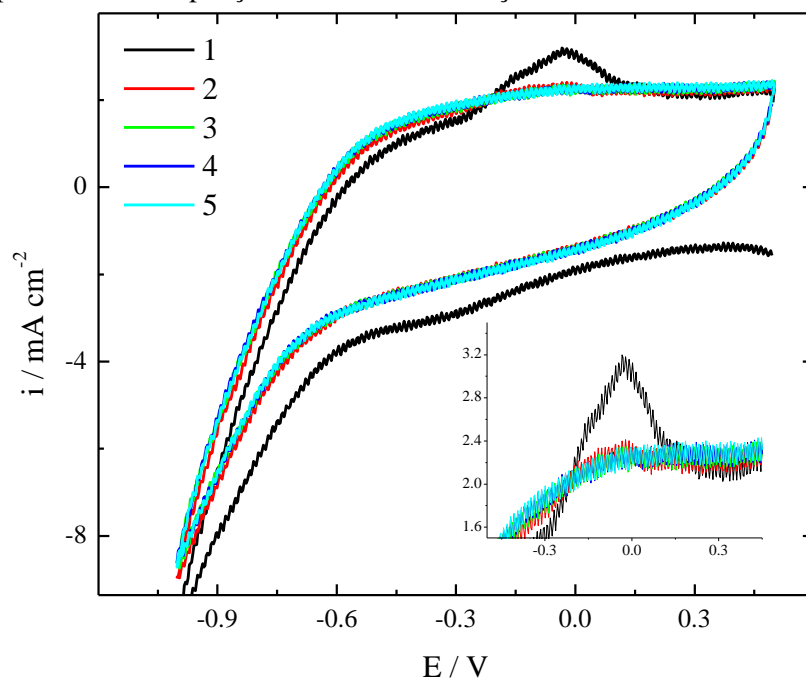
Fonte: Autoria própria

Figura S31 – Curvas de cronoamperometria obtidas durante os experimentos de DEMS on-line, em diferentes potenciais, para a eletrorredução de CO_2 em eletrólito de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com CO_2 para o eletrocatalisador $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$ com (esquerda) e sem (direita) o processo de ativação. Correntes faradaicas com as respectivas correntes iônicas referentes aos fragmentos de massa/carga, $m/z = 2$ (H_2); $m/z = 28$ (CO) e $m/z = 44$ (CO_2).



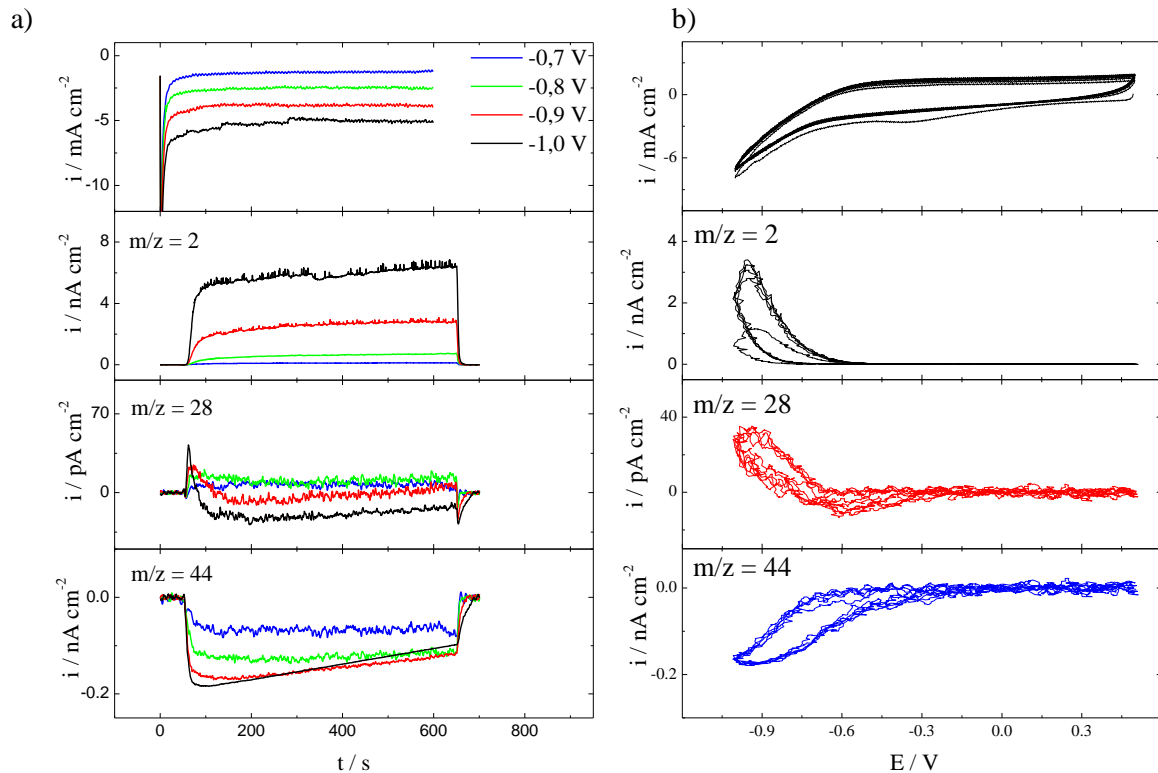
Fonte: Autoria própria

Figura S32 – Curvas de voltametria cíclica para o material $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$, ciclos 1 a 5. A figura insertada corresponde a uma ampliação da zona de dissolução de Fe.



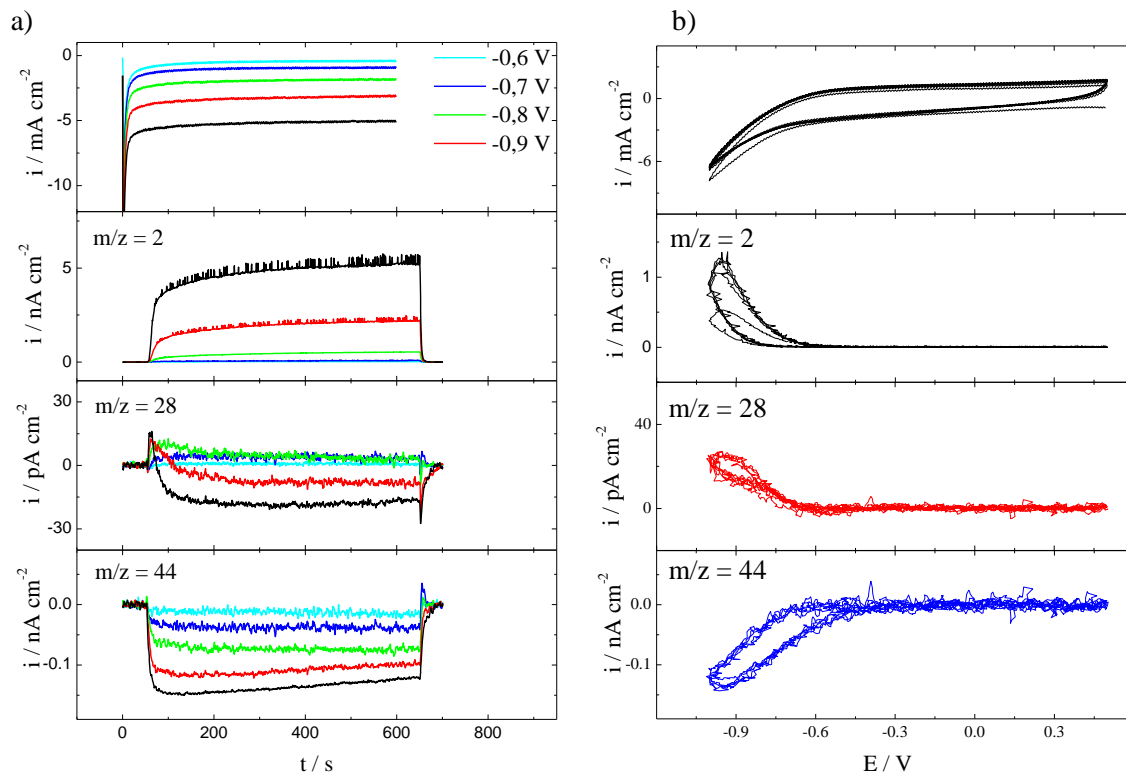
Fonte: Autoria própria

Figura S33 – Desempenho electrocatalítico da redução de CO_2 sobre $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}\text{H}^+$. a) cronoamperograma; b) voltamograma cíclico com suas respectivas correntes iônicas das espécies H_2 ; CO e CO_2 .



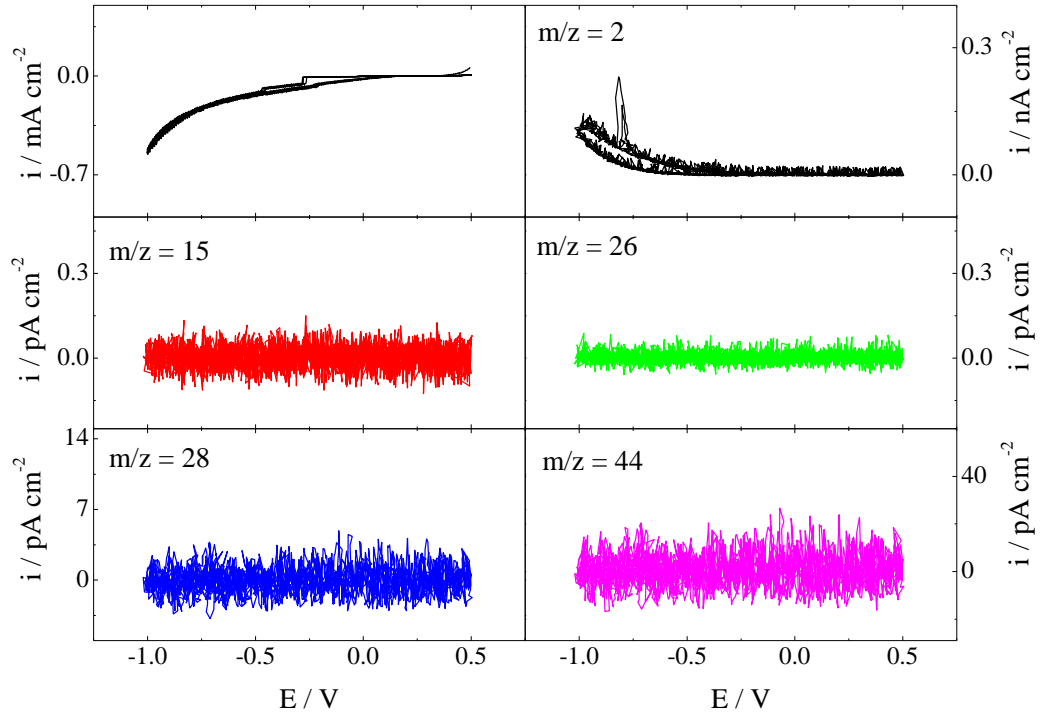
Fonte: Autoria própria

Figura S34 – Desempenho electrocatalítico da redução de CO_2 sobre $\text{Fe}_{10}\text{N}_{10}\text{C}_{20}\text{H}^+$. a) cronoamperograma; b) voltamograma cíclico com suas respectivas correntes iônicas das espécies H_2 ; CO e CO_2 .



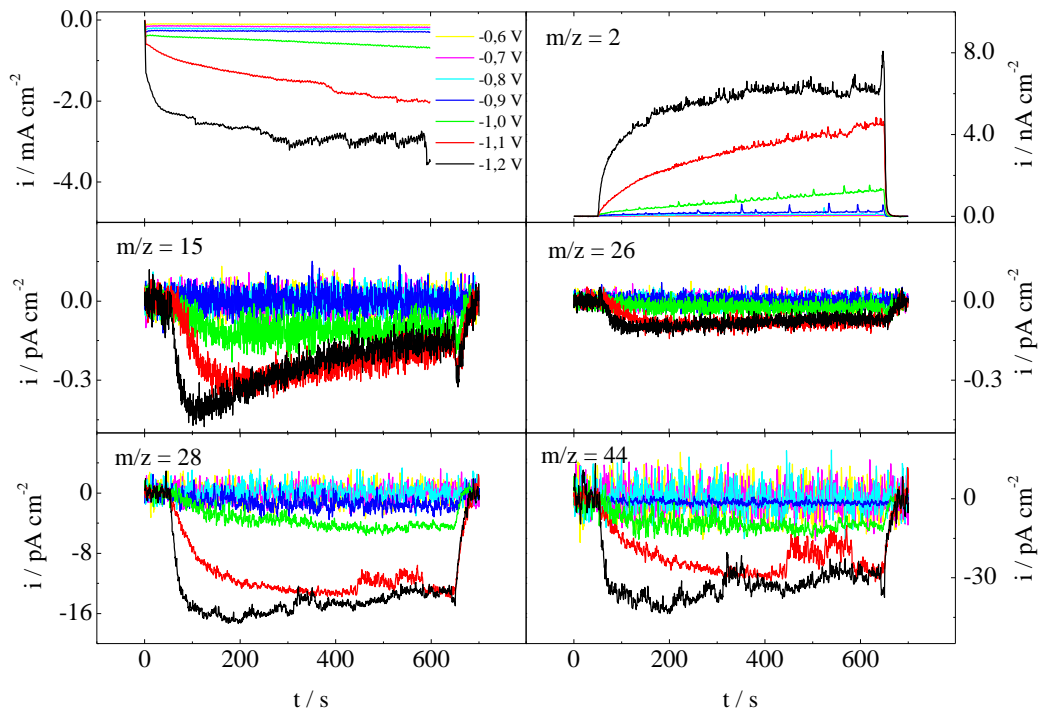
Fonte: Autoria própria

Figura S35 – Curvas de voltametria cíclica obtidas durante os experimentos de DEMS on-line para a eletrorredução de CO_2 em eletrólito de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com CO_2 para fita de alumínio. Corrente faradaica com as respectivas correntes iônicas referentes aos fragmentos de massa/carga, $m/z = 2$ (H_2); $m/z = 15$ (CH_4); $m/z = 26$ (C_2H_4); $m/z = 28$ (CO); $m/z = 44$ (CO_2).



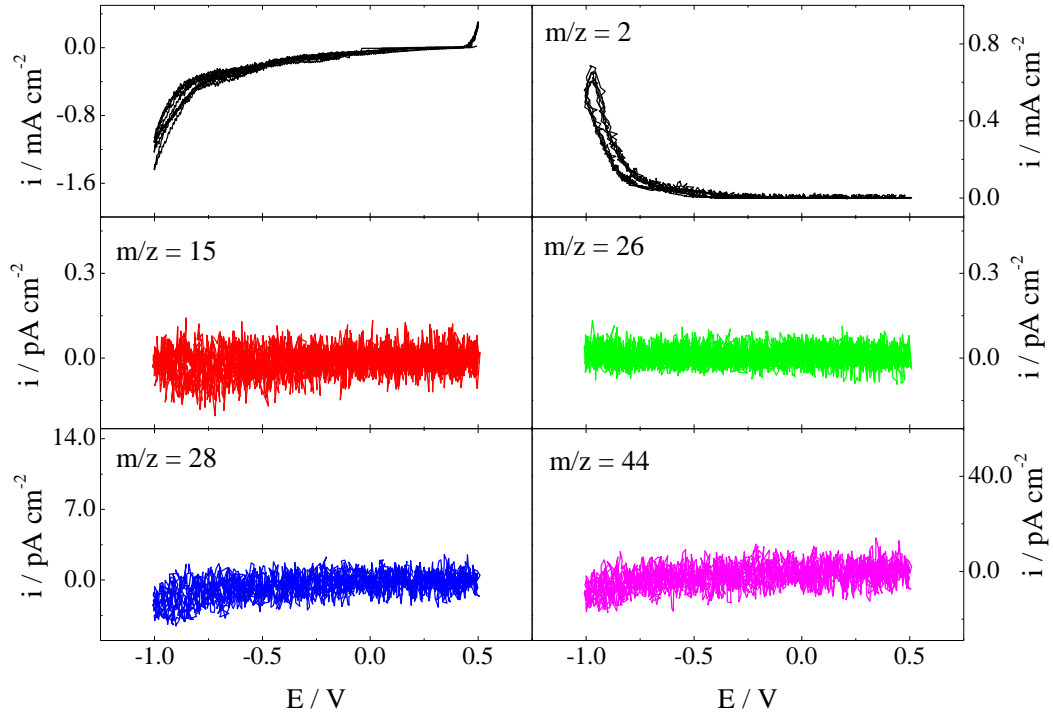
Fonte: Autoria própria

Figura S36 – Curvas de cronoamperometria obtidas durante os experimentos de DEMS on-line para a eletrorredução de CO_2 em eletrólito de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com CO_2 para fita de alumínio. Corrente faradaica com as respectivas correntes iônicas referentes aos fragmentos de massa/carga, $m/z = 2$ (H_2); $m/z = 15$ (CH_4); $m/z = 26$ (C_2H_4); $m/z = 28$ (CO); $m/z = 44$ (CO_2).



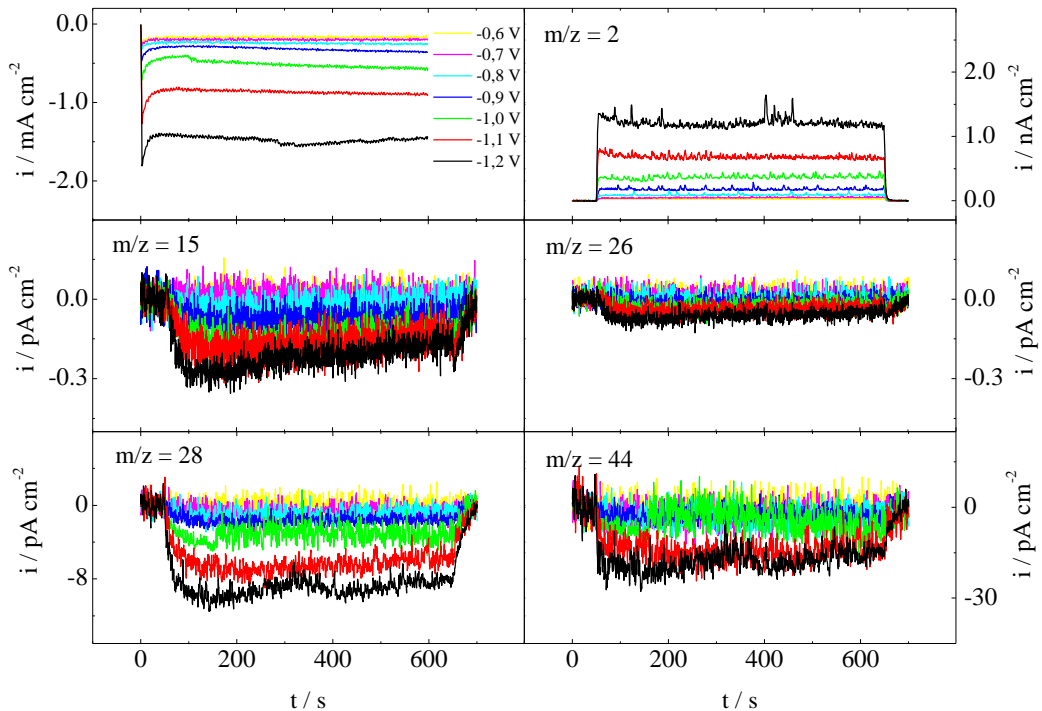
Fonte: Autoria própria

Figura S37 – Curvas de voltametria cíclica obtidas durante os experimentos de DEMS on-line para a eletrorredução de CO_2 em eletrólito de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com CO_2 para fita de cobre. Corrente faradaica com as respectivas correntes iônicas referentes aos fragmentos de massa/carga, $m/z = 2$ (H_2); $m/z = 15$ (CH_4); $m/z = 26$ (C_2H_4); $m/z = 28$ (CO); $m/z = 44$ (CO_2).



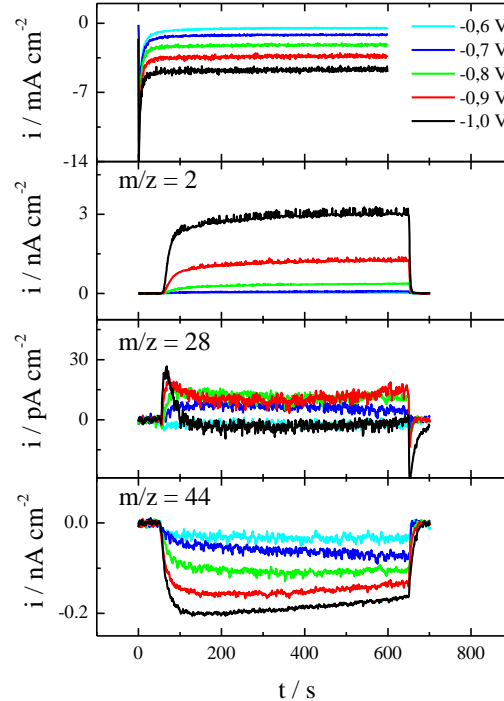
Fonte: Autoria própria

Figura S38 – Curvas de cronoamperometria obtidas durante os experimentos de DEMS on-line para a eletrorredução de CO_2 em eletrólito de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com CO_2 para fita de cobre. Corrente faradaica com as respectivas correntes iônicas referentes aos fragmentos de massa/carga, $m/z = 2$ (H_2); $m/z = 15$ (CH_4); $m/z = 26$ (C_2H_4); $m/z = 28$ (CO); $m/z = 44$ (CO_2).



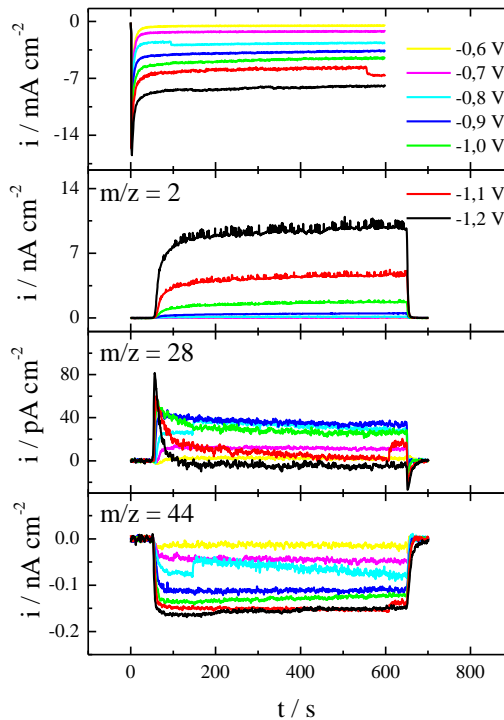
Fonte: Autoria própria

Figura S39 – Curvas de cronoamperometria obtidas durante os experimentos de DEMS on-line para a eletrorredução de CO_2 em eletrólito de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com CO_2 para o material $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$ usando GDL com suporte. Corrente faradaica com as respectivas correntes iônicas referentes aos fragmentos de massa/carga, $m/z = 2$ (H_2); $m/z = 15$ (CH_4); $m/z = 26$ (C_2H_4); $m/z = 28$ (CO); $m/z = 44$ (CO_2).



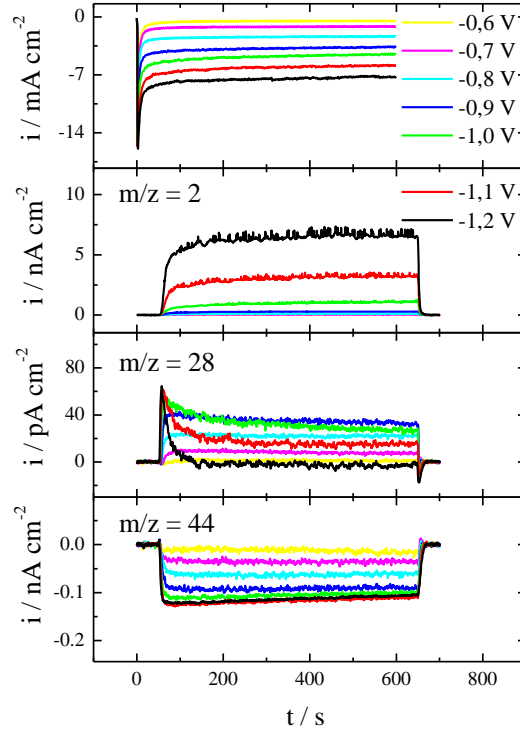
Fonte: Autoria própria

Figura S40 – Curvas de cronoamperometria obtidas durante os experimentos de DEMS on-line para a eletrorredução de CO_2 em eletrólito de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com CO_2 para o material $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$ usando fita de alumínio com suporte. Corrente faradaica com as respectivas correntes iônicas referentes aos fragmentos de massa/carga, $m/z = 2$ (H_2); $m/z = 15$ (CH_4); $m/z = 26$ (C_2H_4); $m/z = 28$ (CO); $m/z = 44$ (CO_2).



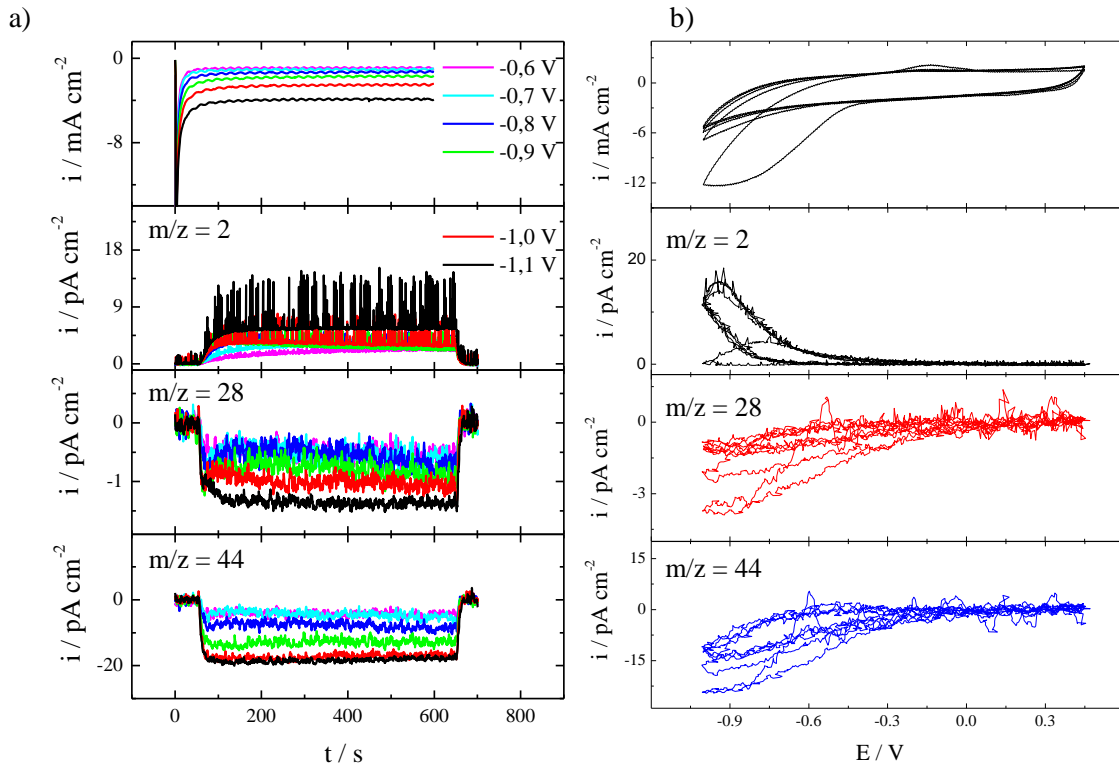
Fonte: Autoria própria

Figura S41 – Curvas de cronoamperometria obtidas durante os experimentos de DEMS on-line para a eletrorredução de CO_2 em eletrólito de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com CO_2 para o material $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$ usando fita de cobre com suporte. Corrente faradaica com as respectivas correntes iônicas referentes aos fragmentos de massa/carga, $m/z = 2$ (H_2); $m/z = 15$ (CH_4); $m/z = 26$ (C_2H_4); $m/z = 28$ (CO); $m/z = 44$ (CO_2).



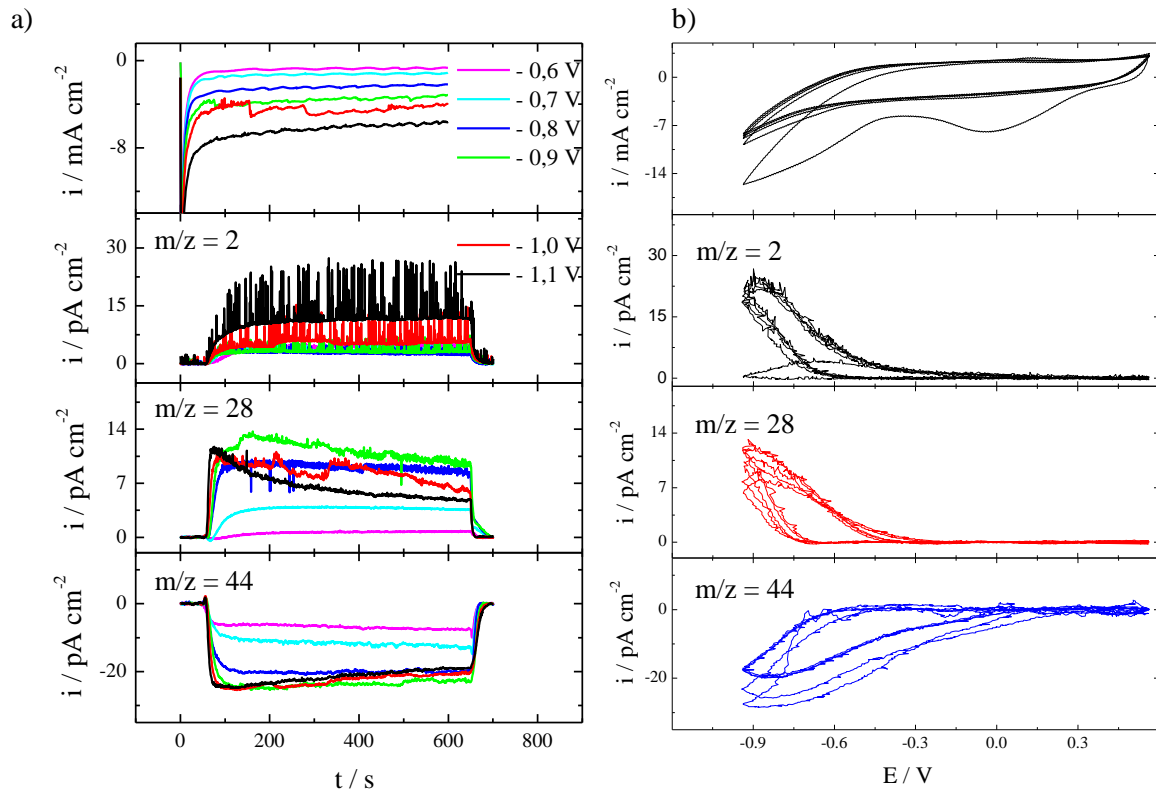
Fonte: Autoria própria

Figura S42 – Desempenho electrocatalítico da redução de CO_2 sobre $\text{Fe}_2(\text{phen})_4\text{C}$. a) cronoamperograma; b) voltamograma cíclico com suas respectivas correntes iônicas das espécies H_2 ; CO e CO_2 .



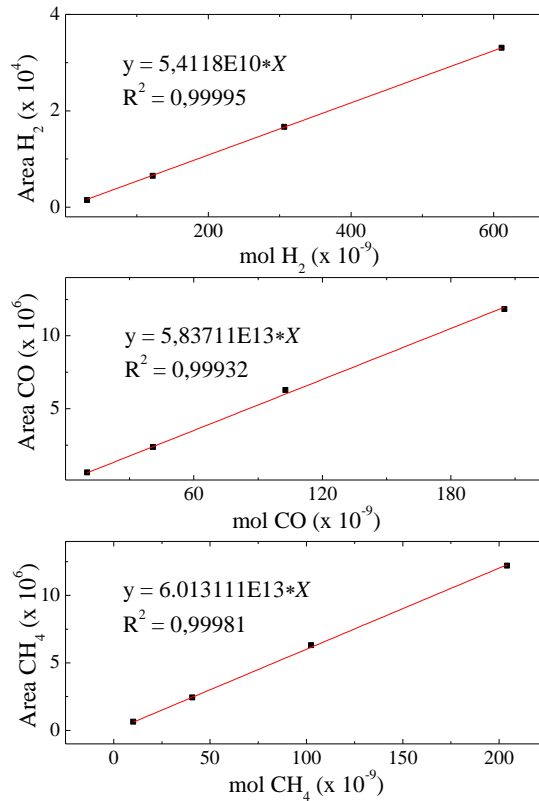
Fonte: Autoria própria

Figura S43 – Desempenho electrocatalítico da redução de CO_2 sobre FeNC-filtrado. a) cronoamperograma; b) voltamograma cíclico com suas respectivas correntes iônicas das espécies H_2 ; CO e CO_2 .



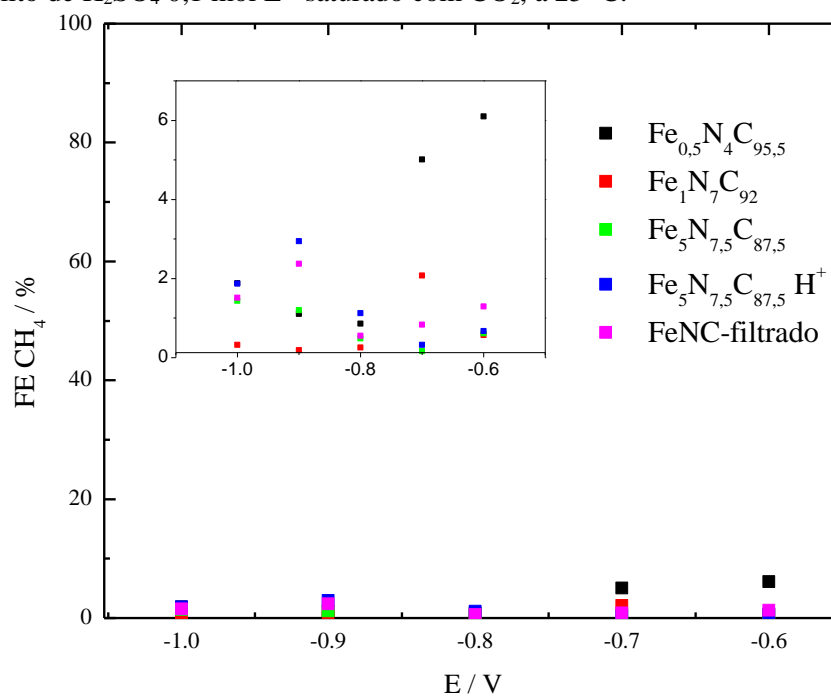
Fonte: Autoria própria

Figura S44 – Curvas de calibração obtidas em experimentos de cromatografia gasosa para os gases H_2 , CO e CH_4 .



Fonte: Autoria própria

Figura S45 – Eficiências faradaicas para a formação de CH_4 em função do potencial para os materiais $\text{Fe}_{0,5}\text{N}_4\text{C}_{95,5}$, $\text{Fe}_1\text{N}_7\text{C}_{92}$, $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}$, $\text{Fe}_5\text{N}_{7,5}\text{C}_{87,5}\text{H}^+$ e FeNC-filtrado e FeNC-filtrado, durante medidas de cronoamperometria, determinadas em experimentos de cromatografia gasosa, para a eletrorredução de CO_2 em eletrólito de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com CO_2 , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Autoria própria