UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

ULISSES ALVES DO RÊGO

**Catalisadores à base de metais não nobres formados por
carbeto de tungstênio/carbono com estruturas FeN_x e N/C
para reação de redução do oxigênio**

São Carlos - SP
2018

ULISSES ALVES DO RÊGO

**Catalisadores à base de metais não nobres formados por
carbeto de tungstênio/carbono com estruturas FeN_x e N/C
para reação de redução do oxigênio**

Tese apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos da Universidade de São Paulo,
como parte dos requisitos para a obtenção
do título de Doutor em Ciências. Área de
Concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli

São Carlos - SP
2018

Agradeço ao Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli pela orientação, dedicação e ensinamentos proporcionados durante esse período de doutoramento.

À Universidade Federal do Maranhão - UFMA pelo incentivo à qualificação e suporte financeiro concedido para o desenvolvimento desse trabalho.

Ao Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (IQSC/USP) e ao grupo de eletroquímica por toda a infraestrutura disponibilizada.

Ao Pesquisador Dr. Thiago Lopes (IPEN) por todo apoio, sugestões, discussões e estratégias abordadas. Também pela amizade e dedicação empregadas nesse trabalho de fundamental importância para a finalização deste.

Ao Dr. Valdecir Antônio Paganin (fio) pelas sugestões e discussões dadas durante a realização da maioria dos ensaios experimentais e aos diversos tratamentos térmicos realizados. Além disso, agradeço pela amizade, companheirismo, incentivo e dedicação, os quais foram fundamentais para a concretização dessa pesquisa.

Ao Dr. Auro Atsushi Tanaka principalmente neste último ano de doutoramento, pela infraestrutura e suporte cedido para o fechamento deste trabalho.

Ao Mestre José Luiz Bott-neto pelos suportes, análises e discussões. Pela amizade e companheirismo.

Aos funcionários Mauro Fernandes, Jonas Garcia, Gabriel, Paulo e Marcio de Paula pelo apoio técnico prestado.

A todos os colegas e amigos do laboratório de eletroquímica do IQSC, os quais contribuíram para o meu desenvolvimento acadêmico e pessoal ao longo dessa jornada.

Aos amigos Carlos Holanda e Janilson Lima pela amizade conversas, discussões e companheirismo.

Agradeço em especial à minha esposa Ana, pelo incentivo e compreensão. Aos meus filhos Rafaela e Gabriel pela inspiração e forças para superar minhas limitações. Aos meus pais Barroso e Antônio, pela minha vida, educação, apoio e amor em todos momentos alegres e tristes, força e carinho nas dificuldades. Aos meus irmãos Mônica e Ribamar pelo carinho, amor e incentivo.

Agradeço em especial ao meu senhor, Deus pai todo-poderoso, senhor de todas coisas e situações.

Ao senhor Jesus Cristo, por estar sempre à frente de tudo e todos.

Ao Espírito Santo pela fonte de amor e força.

A Nossa Senhora pelas inúmeras intersecções e graças alcançadas.

A São Miguel Arcanjo pelo discernimento na escolha do orientador.

Ao Santo Padre Pio de Pietrelcina pelas intersecções e êxitos alcançados na proficiência.

Ao meu anjo da guarda, por toda proteção e iluminação.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo investigar eletrocatalisadores livres de metais nobres, à base de carbeto de tungstênio, carbono e ferro submetidos a diferentes processos de nitretação, quanto à atividade catalítica para a reação de redução do oxigênio (RRO) nos eletrólitos ácido e alcalino, tendo como meta final o uso em células a combustível. Inicialmente foi estudado o efeito da carga de carbeto de tungstênio em um suporte de carbono sobre a eletrocatalise da reação, após os materiais terem sido impregnados com o complexo $\text{Fe}^{2+}(2,4,6\text{-Tris}(2\text{-piridil})\text{-}1,3,5\text{-Triazina})_2$, $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}$ e tratados termicamente a 700 e 800 °C em atmosfera de nitrogênio. Em seguida, o efeito da dopagem prévia do carbono com nitrogênio usando três fontes distintas de nitrogênio (HNO_3 , NH_3 e HNO_3/NH_3) foi investigado, mantendo-se a carga de carbeto de tungstênio (30% de W/C, m/m) constante e os passos seguintes de incorporação do complexo $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}$ e dos tratamentos térmicos acima mencionados. Na terceira série, o efeito da área específica do carbono usado no preparo dos eletrocatalisadores sobre a atividade frente a RRO foi investigado com o uso de três tipos de carbonos (Vulcan, Ketjenblack e Monarch), aos quais foi incorporado o complexo $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}$, seguido pelo tratamento térmico a 800 °C em atmosfera de nitrogênio e então por dopagem com amônia a 950 °C para formar FeN/C e FeN/C-N, respectivamente. Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por espectroscopia infra-vermelho e UV-Visível, difratometria de raios-x, microscopia eletrônica de transmissão, energia dispersiva de raios-x, espectroscopia Raman, espectroscopia fotoeletrônica de raios-x. As investigações eletroquímicas foram realizadas por voltametria cíclica (VC) e pelo levantamento de curvas de polarização de estado estacionário para a RRO, usando a técnica de eletrodo de disco/anel rotatório, com materiais catalíticos formando filmes finos depositados no eletrodo de disco. Análises aprofundadas tanto dos resultados eletroquímicos como de caracterização físico química, foram feitas afim de esclarecer o mecanismo da reação nos materiais híbridos e de identificar a natureza dos sítios ativos presentes nos diferentes compósitos. Nos estudos do primeiro grupo de catalisadores, notou-se que o material mais ativo foi aquele formado por WC-FeN_x/C com 30 % de W/C e 5% de Fe pirolisado a 700 °C. No segundo grupo foi observado que os desempenhos variaram de acordo com o tipo de protocolo de nitretação, presença de ferro e temperatura de tratamento térmico. Para o terceiro

grupo, verificou-se que o melhor desempenho foi obtido com o catalisador preparado com o carbono de maior área específica superficial, que apresentou maior número de centros ativos FeN_x e N/C. Os resultados nos meios ácido e alcalino para a primeira e segunda séries de eletrocatalisadores sugerem a ocorrência de um mecanismo indireto ($2e^- + 2e^-$) para a RRO, ou seja, em meio ácido (alcalino), primeiro o O_2 reduz para H_2O_2 (HO_2^-) e depois de H_2O_2 (HO_2^-) para H_2O (OH^-). Os sítios predominantemente envolvidos na catálise da reação são WC e FeN_x em meio ácido e WC e N/C em meio alcalino. Finalmente, para a terceira série de eletrocatalisadores o mecanismo reacional em meio ácido envolve um mecanismo direto de $4e^-$, com participação importante dos sítios ativos de Fe- N_2 .

Palavras-chave: Reação de Redução do Oxigênio, Carbetos de tungstênio, Carbonitreto, Eletrocatalisadores híbridos, Catalisadores de Metais não nobres.

ABSTRACT

This work aims to investigate non-noble metal electrocatalysts based on tungsten carbide, carbon and iron submitted to different nitriding processes for the catalytic activity of the oxygen reduction reaction (ORR) in acid and alkaline electrolytes, having as a final goal their utilization on fuel cells. The first step comprised studies of the effect of the tungsten carbide load on a carbon support, after they were impregnated with the Fe^{2+} (2,4,6-Tris (2-pyridyl) - 1,3,5-triazine)₂, $[\text{Fe} (\text{TPTZ})_2]^{2+}$, complex and treated at two different temperatures, 700 and 800 °C in nitrogen atmosphere. Next, the effect of a previous N-doping of the carbon using three different nitrogen sources (HNO_3 , NH_3 and HNO_3/NH_3) on the ORR was investigated for materials with constant loads of tungsten carbide load (30% W/C, m/m) and $[\text{Fe} (\text{TPTZ})_2]^{2+}$ complex and employing the same heat treatment as mentioned above. In the third series, the effect of the specific surface area of the carbon used in the catalyst preparation on the electrocatalysis of the ORR was investigated by employing three carbon types (Vulcan, Ketjenblack and Monarch), to which the $[\text{Fe} (\text{TPTZ})_2]^{2+}$ complex was added, followed by heat treatment at 800 °C under nitrogen and then by nitriding using a flow of ammonia at 950 °C to form FeN/C and FeN/C-N, respectively. All electrocatalysts work were characterized by infra-red and UV-Visible spectroscopy, x-ray diffraction, transmission electron microscopy, x-ray energy dispersive, Raman spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy. The electrochemical investigations were performed by cyclic voltammetry (CV) and by measurements of steady-state polarization curves for ORR using rotating ring-disc electrode technique, with catalytic materials forming thin films deposited on the disc. In-depth analyzes of both the electrochemical and physical chemical characterization results were carried out in order to clarify the reaction mechanisms in the hybrid materials and to identify the nature of the active sites present in the different composites. In the studies of the first group of catalysts, it was seen that the most active material was that formed by WC-FeN_x/C with 30%W/C and 5% Fe pyrolyzed at 700 ° C. In the second group it was observed that the performances of the catalysts varied according to the type of nitriding protocol, presence of iron and temperature of heat treatment. In the third series of electrocatalysts, the best performance was obtained for catalysts prepared with the highest surface area

carbon carbon catalyst, which presented greater number of FeN_x and N/C active structures. The results in acidic and alkaline conditions for the first and second series of electrocatalysts suggest the occurrence of an indirect ORR mechanism ($2e^- + 2e^-$), that is, in acid (alkaline) media, first O₂ is reduced to H₂O₂ (HO₂⁻) followed by the reduction of H₂O₂ (HO₂⁻) to H₂O (OH⁻). The active sites predominantly involved in the reaction electrocatalysis are WC and FeN_x in acid media and WC e N/C in alkaline media. Finally, for the third series of electrocatalysts, the acidic reaction involves a direct 4e⁻ mechanism, having important participation of the Fe-N₂ active sites.

Keywords: Oxygen Reduction Reaction, Tungsten Carbides, Carbonitrides, Hybrid Electrocatalysts, Non-noble Metal Catalysts.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema geral dos possíveis rotas reacionais para a RRO.....	24
Figura 2 - Esquema da preparação dos suportes de carbono Vulcan com 20, 30 e 40 % de óxido de tungstênio (WO ₃)	34
Figura 3 - Esquema da síntese de eletrocatalisadores híbridos WC(x%)-FeN _x /C(t °C)	36
Figura 4 - Esquema do catalisador isento de ferro tratado a 700 °C	37
Figura 5 - Síntese dos suportes carbonitreto de tungstênio (WC/CN)	38
Figura 6 - Síntese dos eletrocatalisadores híbridos com carbonos dopados com espécies nitrogenadas e carbeto de tungstênio (WC/CN)	39
Figura 7 - Esquema da síntese dos eletrocatalisadores híbridos isento de ferro	40
Figura 8 - Esquema do tratamento pirolítico para os catalisadores FeN _x /C ...	43
Figura 9 - Espectros eletrônicos em solução hidroalcoólica do cátion complexo: [Fe(TPTZ) ₂] ²⁺ com concentração de 6,7 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	48
Figura 10 - (a) Padrões de difração de raios x (DRX) de carbonetos de tungstênio sintetizados com WC(20)/C, WC(30)/C e WC(40)/C juntamente com o padrão de DRX do WC(PDF# N° 89-2727); (b) Padrões de difração de raios x de catalisadores WC(20)-FeN _x /C(700), WC(20)-FeN _x /C(800), WC(30)-FeN _x /C(700), WC(30)-FeN _x /C(800), WC(40)-FeN _x /C(700) e WC(40)-FeN _x /C(800), juntamente com o padrão de DRX do ferberite (FeWO ₄ : PDF# N° 46-1446) e WC (PDF# N° 89-2727)	49
Figura 11 - (a) imagem da MET de WC(30)/C com análise elementar como inserção; (b) imagem da MET de WC(30)-FeN _x /C(700) com análise elementar como inserção. Histograma da distribuição do tamanho de partícula dos catalisadores: (c) WC(30)/C e (d) WC(30)-FeN _x /C(700).....	52
Figura 12: Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x (XPS) para WC(30)/C (a): espectro de varredura; (b) espectro de alta resolução do W 4f com picos deconvoluídos para WC, WO ₂ e WO ₃ . Para WC(30)-FeN _x /C(700): (c) espectro de varredura; (d) espectro de alta resolução do W 4f com picos deconvoluídos para WC, WO ₃ e WS ₂ ; (e) espectro de alta resolução para N 1s com os picos deconvoluído em espécies de nitrogênio piridínico, grafítico / quaternário e óxidos; (f) espectro de alta resolução Fe 2p com picos deconvoluídos em espécies Fe ²⁺ e Fe ³⁺ . Para WC(30)-FeN _x /C(800): (g) espectro de varredura; (h) espectro de alta resolução do W 4f com picos	

deconvoluídos para WC, WO₃ e WS₂; (i) espectro de alta resolução para N 1s com os picos deconvoluídos em espécies de nitrogênio piridínico, grafítico / quaternário e óxidos; (j) espectro de alta resolução para Fe 2p com picos deconvoluídos em espécies Fe²⁺ e Fe³⁺..... 54

Figura 13 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x (XPS) para o espectro da região W 4f: (a) catalisadores WC(30)/C e WC(30)-FeN_x/C(700); (b) catalisadores WC(30)-FeN_x/C(700) e WC(30)-FeN_x/C(800). Para o espectro da região N 1s: (c) catalisadores WC(30)-FeN_x/C(700) e WC(30)-FeN_x/C(800) normalizados para a energia de emissão de C 1s 57

Figura 14 - Caracterização eletroquímica de WC(20)/C, WC(30)/C e WC(40)/C em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ em duas cargas de massa no disco: 0,1 mg_{cat} cm⁻²_{disco} e 1,0 mg_{cat} cm⁻²_{disco}: (a) correntes de disco/anel para carga de catalisador de disco de 1 mg_{cat} cm⁻²_{disco}; inserção, topo: resultados correspondentes para disco de 0,1 mg_{cat} cm⁻²_{disco}; inserção para baixo: voltamograma cíclico para WC(30)/C (disco de 1,0 mg_{cat} cm⁻²_{disco}), v = 20 mV s⁻¹; (b) porcentagem de peróxido de hidrogênio detectado no anel para o catalisador WC(30)/C em ambas as cargas de catalisadores baixa e elevadas. Experimentos EDAR realizados a uma velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹; Velocidade de rotação 400 rpm, N = 0,36, T = 25,0 ± 0,1 °C 59

Figura 15 - Caracterização eletroquímica dos WC(x)-FeN_x/C(y) em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ com carga de massa no disco de 0,1 mg_{cat} cm⁻²_{disco} e 1,0 mg_{cat} cm⁻²_{disco}: (a) resposta da polarização da RRO dos eletrocatalisadores mais ativos, considerando o teor de carbeto de tungstênio e temperatura de pirólise; (b) resposta da polarização da RRO dos catalisadores WC(x)-FeN_x/C(700); (c) resposta da polarização da RRO dos catalisadores WC(x)-FeN_x/C(800). Experimentos EDAR realizados uma velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹; Velocidade de 400 rpm, N = 0,36, T = 25,0 ± 01 °C 62

Figura 16 - Respostas da polarização da RRO no disco e correspondente oxidação do peróxido de hidrogênio no anel para WC(30)/C, WC(30)-N_x/C(700), WC(30)-FeN_x/C(800) e 20% em peso do catalisador Pt/C em: (a) 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄; (b) 0,1 mol L⁻¹ de NaOH. Porcentagem do H₂O₂ obtidos da corrente do anel para o catalisador WC(30)-FeN_x/C(700), em ambos eletrólitos 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ e 0,1 mol L⁻¹ de NaOH. (c) catalisador WC(30)-N_x/C(700) em cargas: 0,1 mg_{cat} cm⁻²_{disco} e 1,0 mg_{cat} cm⁻²_{disco} em meio alcalino. Experimentos de EDAR realizados em uma velocidade de varredura 1 mV s⁻¹; Velocidade de rotação de 400 rpm, N = 0,36, T = 25,0 ± 0,1 °C 66

Figura 17 - Gráfico de Tafel corrigido pelo transporte de massa da RRO no catalisador: (a) WC(30)/C com baixa e alta cargas de catalisador; (b) catalisador WC(30)-FeN_x/C (700) em meios ácidos como alcalinos 67

Figura 18 - Padrões de difração de raios x (DRX) dos carbonitretos de tungstênio sintetizados (a) WC@CN-HNO₃, WC@CN-NH₃ e WC@CN-HNO₃-NH₃ juntamente com o padrão de DRX do carbeto de tungstênio

(WC: PDF# N° 89-2727). (b) Padrões de difração de raios x do eletrocatalisador, WC@-FeN_x/CN-HNO₃(700), WC@-FeN_x/CN-HNO₃(800), WC@-FeN_x/CN-NH₃(700), WC@-FeN_x/CN-NH₃(800), WC@-FeN_x/CN-HNO₃-NH₃(700) e WC@-FeN_x/CN-HNO₃-NH₃(800) juntamente com o padrão DRX para ferberite (FeWO₄: PDF# N° 46 -1446) e para WC (PDF# N° 89-2727)..... 70

Figura 19 - Imagens do TEM de catalisadores sob duas ampliações: (a-b) WC@FeN_x/CN-NH₃(700), (c-d) WC@FeN_x/CN-HNO₃-NH₃(700) e (e-f) WC@FeN_x/CN-HNO₃(800) 71

Figura 20 - Espectroscopia Raman (a): Carbonitreto de tungstênio WC@CN-nitretados; (b) Eletrocatalisadores WC@FeN_x/CN-nitretados e tratados termicamente a 700/800 °C 73

Figura 21 - Espectroscopia de fotoelétrons de raios x (XPS) dos eletrocatalisadores WC@-FeN_x/CN-HNO₃(800), WC@-FeN_x/CN-NH₃(700) e WC@-FeN_x/CNHNO₃-NH₃(700): (a) espectro de survey; (b) espectro de alta resolução de W 4f com picos deconvoluídos para WC, WO₂ e WO₃; (c) espectro de alta resolução de N 1s com os picos deconvoluídos em espécies de nitrogênio piridínico, pirrólico, grafítico/quaternário e óxidos-N; (d) espectro de alta resolução de Fe 2p com picos deconvoluídos para espécies Fe²⁺ e Fe³⁺; (e) espectro de alta resolução de O 1s; e (f) espectro de alta resolução C 1s 76

Figura 22 - Voltamograma cíclico dos carbonitreto de tungstênio em eletrólito de H₂SO₄ saturado em oxigênio ou argônio para os catalisadores com carga de 1,00 mg_{cat} cm⁻²disco, e no inserto 0,10 mg_{cat} cm⁻²disco de catalisador: (a) WC/CN-HNO₃ (b) WC/CN-NH₃ (c) WC/CN-HNO₃-NH₃. A área do eletrodo de disco de 0,196 cm². A temperatura de 25 °C ± 0,1 °C 78

Figura 23 - Curvas de polarização da reação de redução de oxigênio dos eletrocatalisadores WC@-FeN_x/CN-HNO₃(700), WC@-FeN_x/CN-HNO₃(800), WC@-FeN_x/CN-NH₃(700), WC@-FeN_x/CN-NH₃(800), WC@-FeN_x/CN-HNO₃-NH₃(700) e WC@-FeN_x/CN-HNO₃-NH₃(800) em 0,50 mol L⁻¹ de H₂SO₄: (a) carga de disco de 1,0 mg_{cat} cm⁻²; seguido pelos experimentos EDAR para as respostas de polarização da RRO e correspondentes porcentagens de peróxido de hidrogênio para os melhores eletrocatalisadores WC@-FeN_x/CN-HNO₃(800), WC@-FeN_x/CN-NH₃(700) e WC@-FeN_x/CN-HNO₃-NH₃(700) com carga de (b) 0,1 mg_{cat} cm⁻²disco e (c) 1,0 mg_{cat} cm⁻²disco, isto comparado contra um catalisador Pt/C-Etek com 20% em peso. Os experimentos com EDAR foram realizados a uma velocidade de varredura (v) de 1 mV s⁻¹ e velocidade de rotação de EDAR de 400 rpm em 0,50 mol L⁻¹ de H₂SO₄ como eletrólito com temperatura controlada a 25,0 ± 0,1 °C. Eficiência de coleta N = 0,36. Área de eletrodo de disco EDAR de 0,196 cm²..... 80

Figura 24: Respostas da polarização da RRO no disco e correspondentes correntes de oxidação do peróxido de hidrogênio no anel com porcentagens referentes de H₂O₂ como inserção para catalisadores sem ferro: WC@-

N_x/CN-HNO₃(800), WC@-N_x/CN-NH₃(700) e WC@-N_x/CN-HNO₃-NH₃(700) com carga de catalisador de 1,0 mg_{cat} cm⁻²_{disco}. Os experimentos com EDAR foram realizados a uma taxa de varredura (v) de 1 mV s⁻¹ e velocidade de rotação de EDAR de 400 rpm, em 0,50 mol L⁻¹ de H₂SO₄ como eletrólito com temperatura controlada a 25,0 ± 0,1. Eficiência de coleta N = 0,36. Área de eletrodo de disco EDAR de 0,196 cm² 82

Figura 25: Respostas de polarização da reação de redução do oxigênio no EDAR no disco e oxidação correspondente do peróxido de hidrogênio no anel para os catalisadores: WC@FeN_x/CN-HNO₃(800), WC@FeN_x/CN-NH₃(700) e WC@FeN_x/CN-HNO₃-NH₃(700) com um carregamento de catalisador de: (a) 0,1 mg_{cat} cm⁻²_{disco} (b) 1,0 mg_{cat} cm⁻²_{disco} realizadas a uma velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹ e velocidade de rotação de EDAR de 400 rpm em eletrólito alcalino 0,1 mol L⁻¹ de NaOH a temperatura controlada a 25,0 ± 0,1 °C. Eficiência de coleta N = 0,36. Área de eletrodo de disco EDAR 0,196 cm² 84

Figura 26 - Respostas de polarização da RRO no disco e correntes de oxidação de peróxido de hidrogênio correspondentes no anel com porcentagens referentes de H₂O₂ como inserção para catalisadores sem ferro WC@-N_x/CN-HNO₃(800), WC@-N_x/CN-NH₃(700) e WC@-N_x/CN-HNO₃-NH₃(700) com um carregamento de catalisador: (a) 0,10 mg_{cat} cm⁻²_{disco}; (b) 1,0 mg_{cat} cm⁻²_{disco}. Os experimentos com EDAR foram realizados a uma velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹ e velocidade de rotação de EDAR de 400 rpm, em eletrólito alcalino 0,10 mol L⁻¹ de NaOH com temperatura controlada a 25,0 ± 0,1 °C. Eficiência de coleta N = 0,36. Área de eletrodo do disco EDAR de 0,196 cm²..... 85

Figura 27 - Gráfico de Tafel corrigido pelo transporte de massa da RRO dos catalisadores WC@FeN_x/CN-HNO₃(800), WC@FeN_x/CN-NH₃(700) e WC@FeN_x/CN-HNO₃-NH₃(700): (a) eletrólito ácido; (b) eletrólito alcalino. Área de eletrodo do disco EDAR de 0,196 cm² 87

Figura 28 - Curvas da voltametria linear antes e após a ciclagem de potencial: (a) WC@FeN_x/CN-HNO₃(800) em eletrólito ácido de 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄; (b) WC@FeN_x/CN-HNO₃-NH₃(700) em eletrólito alcalino de 0,1 mol L⁻¹ NaOH. Carga: 1,0 mg_{cat} cm⁻²_{disco}. Experimento realizado de EDAR com velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹. Velocidade de rotação 400 rpm. Área do eletrodo de 0,196 cm² 88

Figura 29 - Espectros vibracionais na região do infravermelho: (a) suporte de carbono Vulcan XC 72, Ketjenblack e Monarch 1000; Catalisadores com o primeiro tratamento térmico (N₂): (b) FeN_x/Vu, FeN_x/M1000, FeN_x/KB; O segundo tratamento térmico em NH₃: (c) FeN_x/Vu-N, FeN_x/M1000-N e FeN_x/KB-N. Experimentos em pastilhas de KBr 90

Figura 30 - Difrátogramas dos suportes de carbonos: (a) Vulcan XC 72, Ketjenblack EC-JD6000, Monarch 1000. Os catalisadores sem amônia: (b) FeN_x/Vu, FeN_x/KB e FeN_x/M1000. Catalisadores com amônia: (c) FeN_x/Vu-N, FeN_x/KB-N e FeN_x/M1000-N 92

Figura 31 - Resultados da Espectroscopia Raman: (a) Vulcan XC72, Ketjenblack EC-JD6000, Monarch 1000. Os catalisadores sem amônia: (b) FeN _x /Vu, FeN _x /KB e FeN _x /M1000. Catalisadores com amônia: (c) FeN _x /Vu-N, FeN _x /KB-N e FeN _x /M1000-N	94
Figura 32 - Imagens do TEM dos carbonos: (a) Monarch 1000 (b) Ketjenblack (c) Vulcan. Catalisadores: (d) FeN _x /M1000, (e) FeN _x /KB, (f) FeN _x /Vu, (g) FeN _x /M1000-N, (h) FeN _x /KB-N e (i) FeN _x /Vu-N. Juntamente com o histograma da distribuição do tamanho de partícula dos materiais	96
Figura 33 - Espectros de alta resolução de XPS para os catalisadores FeN _x /M1000, FeN _x /KB, FeN _x /Vu, FeN _x /M1000-N, FeN _x /KB-N e FeN _x /Vu-N: (a) Survey, N 1s (b-g) e Fe 2p (h-m)	99
Figura 34 - Voltamogramacíclico dos suportes de carbonos: (a) Vulcan XC 72, (b) Ketjenblack EC-600JD e (c) Monarch 1000. A área do eletrodo de disco de 0,196 cm ² . A temperatura de 25 °C ± 0,1 °C.....	102
Figura 35 - Curvas de polarização da reação de redução de oxigênio para o eletrocatalisador FeN _x /M1000, corrente do anel e inserido o teor de peróxido de hidrogênio. Velocidade de varredura: 5 mV s ⁻¹ e velocidade de rotação (v): 400 rpm. Área de eletrodo de disco EDAR de 0,196 cm ² . A temperatura de 25 °C ± 0,1 °C. N = 0,36. Área do eletrodo 0,196 cm ²	103
Figura 36: Voltamogramacíclico dos eletrocatalisadores em eletrólito de H ₂ SO ₄ saturado em oxigênio ou argônio com carga de 0,95 mg _{cat} cm ⁻² _{disco} : (a) FeN _x /Vu (b) FeN _x /Vu-N (c) FeN _x /KB (d) FeN _x /KB-N (e) FeN _x /M1000 e (f) FeN _x /M1000-N. A área do eletrodo de disco de 0,196 cm ² . A temperatura de 25 °C ± 0,1 °C	104
Figura 37: Curvas de polarização para os catalisadores sintetizados: (a) FeN _x /Vu (b) FeN _x /Vu-N (c) FeN _x /KB (d) FeN _x /KB-N (e) FeN _x /M1000 e (f) FeN _x /M1000-N. Eletrodo de disco rotatório (EDR). O diâmetro disco de carbono vítreo é de 5 mm (área de 0,196 cm ²)	106
Figura 38 - Gráfico de Levich para a RRO de eletrocatalisadores FeN _x /M1000-N, FeN _x /Vu-N e Pt/C. Carga do catalisador de 0,95 mg cm ⁻² . Eletrodo de anel rotatório (EDR). Eletrólito 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , saturado com O ₂ por 30 min. O diâmetro disco de carbono vítreo é de 5 mm (área de 0,196 cm ²). Temperatura do eletrólito em 25 °C ± 0,1 °C.....	108
Figura 39 - Curvas de polarização, oxidação do anel e porcentagem de H ₂ O ₂ para os catalisadores sintetizados: (a) FeN _x /Vu, FeN _x /Vu-N e Pt/C-Etek (b) FeN _x /KB, FeN _x /KB-N e Pt/C-Etek (c) FeN _x /M1000 e FeN _x /M1000-N e Pt/C-Etek. O diâmetro disco de carbono vítreo é de 5 mm (área de 0,196	

cm²). Temperatura do eletrólito em 25 °C ± 0,1 °C 109

Figura 40 - Gráfico de Tafel corrigido pelo transporte de massa da RRO dos catalisadores (a) FeN_x/Vu, FeN_x/Vu-N, (b) FeN_x/KB, FeN_x/KB-N, (c) FeN_x/M1000 e FeN_x/M1000-N. Eletrólito de 0,50 mol L⁻¹. Área de eletrodo do disco EDAR de 0,196 cm² 111

Figura 41 - Curvas da voltametria linear antes e após a ciclagem de potencial: (a) FeN_x/M1000 e (b) FeN_x/M1000-N, em eletrólito ácido de 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄. Carga: 0,95 mg_{cat} cm⁻²disco. Experimento realizado com EDR com velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹. Velocidade de rotação 400 rpm. Área do eletrodo de 0,196 cm² 113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Materiais preparado com suportes de carbetos de tungstênio e eletrocatalisadores híbridos tratados a 700 °C e 800 °C	36
Tabela 2 - Materiais preparado com suportes de carbonitreto de tungstênio e eletrocatalisadores híbridos tratados a 700 °C e 800 °C	40
Tabela 3 - Composição química de eletrocatalisadores sintetizados na ausência de ferro WC@-N _x /CN-HNO ₃ (800), WC@-N _x /CN-NH ₃ (700) e WC@-N _x /CN-HNO ₃ -NH ₃ (700)	40
Tabela 4 - Catalisadores sintetizados com FeN _x /C tratados com N ₂ e NH ₃	42
Tabela 5 - Tamanhos de cristalino de catalisadores sintetizados obtidos a partir de dados DRX empregando a equação de Scherrer	50
Tabela 6 - Análise elementar obtida a partir de espectroscopia de energia dispersiva de raio x (EDX) de eletrocatalisadores sintetizados	51
Tabela 7 - C 1s, W 4f, N 1s, Fe 2p e O 1s energias de ligação (eV) e composição atômica (%) de WC/C, WC (30)-FeN _x /C(700) e WC(30)-FeN _x /C(800) catalisadores determinados por análises XPS.....	56
Tabela 8 - Análise elementar da espectroscopia de energia dispersiva de raio x (EDX) dos catalisadores sintetizados.....	69
Tabela 9 - Tamanhos de cristalino dos catalisadores sintetizados obtidos a partir de dados DRX empregando a equação de Scherrer	70
Tabela 10 - Espectros de Raman de carbonitreto de tungstênio e catalisadores, a relação correspondente de intensidade das bandas D, G e a razão (I _D / I _G)	74
Tabela 11 - Energias de ligação (eV) e composição atômica (%) de W 4f, N 1s, Fe 2p, C 1s e O 1s dos catalisadores WC@FeN _x /CN-HNO ₃ (800), WC@FeN _x /CN-NH ₃ (700) e WC@FeN _x /CN-HNO ₃ -NH ₃ (700) determinados por análises XPS	77
Tabela 12 - Parâmetros eletroquímicos para a RRO dos catalisadores selecionados com carga de 1,00 mg _{cat} cm ⁻² _{disco} em um potencial de 0,7 V vs ERH em eletrólito ácido e alcalino	86

Tabela 13 - Espectroscopia Raman dos suportes e eletrocatalisadores com correspondente intensidade das bandas D e G, razão da intensidade (I_D/I_G) e tamanho dos cristais	95
Tabela 14 - Composição dos catalisadores das análises de XPS e EDX	97
Tabela 15 - Energias de ligação (eV) e composição atômica (%) de C 1s, W 4f, N 1s e O 1s dos catalisadores WC@FeN _x /CN-HNO ₃ (800), WC@FeN _x /CN-NH ₃ (700) e WC@FeN _x /CN-HNO ₃ -NH ₃ (700) determinados por análises XPS	101
Tabela 16 - Parâmetros eletroquímicos de catalisadores com carga 0,95 mg cm ⁻²	112

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PEMFC	<i>Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell</i>
RRO	<i>Reação de Redução do Oxigênio</i>
ROH	<i>Reação de oxidação do hidrogênio</i>
ERH	<i>Eletrodo Reversível de Hidrogênio</i>
EDAR	<i>Eletrodo de Disco Anel Rotatório</i>
CMNPs	<i>Catalisadores de Metais Não Nobres</i>
EDX	<i>Energia Dispersiva de raio x</i>
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
DRX	<i>Difração de Raios X</i>
MET	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>
IV	<i>Infravermelho</i>
TPTZ	<i>2,4,6-Tris(2-piridil)-1,3,5-Triazina</i>
UV-Vis	<i>Espectroscopia de Ultravioleta e Visível</i>
LNLS	<i>Laboratório Nacional de Luz Sincrotron</i>
CNPEM	<i>Centro de Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

k_1	Constante de velocidade
L_a	Tamanho do cristalito
D	Tamanho médio de cristalito Å
K	Coeficiente que depende da forma da partícula
λ	Comprimento de onda do raio x
B	Largura à meia altura do pico de difração medido em radianos
θ	Ângulo na posição do máximo do pico
i_{lim}	Correntes de disco
i_R	Correntes do anel
N	Eficiência de coleta (0,36, para eletrodo com área de 0,196 cm ²)
λ_{max}	Pico máximo da banda do UV-Vis (nm)
λ_{sh}	Ombro da banda do UV-Vis (nm)
(ϵ)	Coeficiente de absortividade molar (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
j_d	Densidade de corrente limite difusional (mA cm ⁻²)
B	Coeficiente de Levich (mA cm ⁻² rpm ^{-1/2})
n	Número de elétrons envolvidos por molécula de espécie reagente (mol ⁻¹)
F	Constante de Faraday (C mol ⁻¹)
D	Coeficiente de difusão da espécie reagente (cm ² s ⁻¹)
ν	Viscosidade cinemática do meio (cm ² s ⁻¹)
C^*	Concentração da espécie reagente no seio da solução (mol cm ⁻³)
ω	Velocidade angular (rpm)
@	Proporção em massa de 30% do metal (W) em relação ao carbono (C)

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 -	$O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$ ($E^0 = 1,229$ V)	23
Equação 2 -	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ ($E^0 = 0,67$ V)	23
Equação 3 -	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$ ($E^0 = 1,763$ V)	23
Equação 4 -	$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2$	23
Equação 5 -	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ ($E^0 = 0,401$ V)	23
Equação 6 -	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$ ($E^0 = -0,065$ V)	23
Equação 7 -	$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$ ($E^0 = 0,867$ V)	23
Equação 8 -	$2HO_2^- \rightarrow 2OH^- + O_2$	23
Equação 9 -	$L_a = 4,4 \text{ nm} \times \frac{I_D}{I_G}$	44
Equação 10 -	$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$	44
Equação 11 -	$n = \frac{ 4i_{lim} }{ i_{lim} + \left(\frac{i_R}{N}\right)}$	47
Equação 12 -	$\% H_2O_2 = 100 \left(\frac{\frac{2i_R}{N}}{ i_{lim} + \frac{i_R}{N}} \right)$	47
Equação 13 -	$J_d = B \omega^{1/2}$	107
Equação 14 -	$B = 0,62 \text{ nFA } D^{2/3} \nu^{-1/6} C^*$	107

SUMÁRIO

ABSTRACT.....	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	15
LISTA DE SÍMBOLOS	18
LISTA DE EQUAÇÕES	19
1. INTRODUÇÃO	22
1.1 Catalisadores à base de metais não nobres (M-N/C)	25
1.2 Carbetos de tungstênio (WC)	28
1.3 Temas abertos à pesquisa e desenvolvimento que fundamentam o presente projeto.....	30
2. OBJETIVOS	32
3. PARTE EXPERIMENTAL	33
3.1 Materiais Químicos	33
3.2 Primeiro grupo: Eletrocatalisadores Híbridos preparados com Carbetos de Tungstênio (WC/C)	34
3.2.1 Preparação dos suportes de carbeto de tungstênio 20, 30 e 40% (m/m) de WC/C	34
3.2.2 Síntese do íon complexo $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}$	35
3.2.3 Preparação de catalisadores híbridos com carbeto de tungstênio (WC/C)	35
3.3 Segundo grupo: Eletrocatalisadores Híbridos formados com Carbonitreto de Tungstênio (WC/CN)	37
3.3.1 Síntese dos eletrocatalisadores híbridos	37
3.4 Terceiro grupo: Eletrocatalisadores com Metais de Transição Fe-N _x /C com e sem Nitração.....	41
3.4.1 Pré-tratamento de suportes de carbonos.....	41
3.4.2 Preparação dos catalisadores FeN _x /C	41
3.4.3 Tratamento térmico de catalisadores.....	41
3.5 <i>Técnicas de caracterização física</i>	43
3.5.1 Espectrofotometria do ultra violeta-visível (UV-Vis)	43
3.5.2 Espectrofotometria do infravermelho (IV)	43
3.5.3 Espectrofotometria Raman	44
3.5.4 Difractometria de raios x (DRX)	44

3.5.5 Espectroscopia de energia dispersiva de raio x (EDX)	45
3.5.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	45
3.5.7 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-x (XPS)	45
3.5.8 Medidas eletroquímicas	46
3.5.9 Preparação do Eletrodo de Trabalho	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1 Eletrocatalisadores Híbridos preparados com Carbetos de Tungstênio (WC/C).....	48
4.1.1 Caracterização física	48
4.1.2 Caracterização eletroquímica	58
4.2 Eletrocatalisadores Híbridos formados com Carbonitreto de Tungstênio (WC/CN)	68
4.2.1 Caracterização física	68
4.2.2 Caracterização eletroquímica	78
4.3 Eletrocatalisadores com Metais de Transição Fe-N_x/C com e sem Nitretação	88
4.3.1 Caracterização física	88
4.3.2 Medidas Eletroquímicas.....	101
5. CONCLUSÃO	114
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116
ANEXO 1.....	131
ANEXO 2.....	132

1. INTRODUÇÃO

Energia é um termo que deriva do grego "ergos" cujo significado original é trabalho, sendo este, uma das principais necessidades da sociedade moderna. A energia é necessária para criar bens com base em recursos naturais, fornecendo serviços que beneficiam a humanidade, por propiciar o desenvolvimento econômico e altos padrões de vida. Atualmente, cerca de 85% das fontes de energia usadas no mundo são oriundas de combustíveis fósseis — carvão, petróleo e gás natural. O petróleo é de interesse especial, pois, representa hoje 40% das necessidades mundiais de energia [1]. Contudo, essa tecnologia acarreta problemas graves e irreversíveis de ordem global. A conversão de combustível fóssil em energia útil produz resíduo de calor, libera água e uma série de poluentes no ar atmosférico, como, por exemplo, o dióxido de carbono (CO_2), que é um dos causadores do aquecimento global e das mudanças climáticas [2].

Assim, é de muito interesse o desenvolvimento e formas de obtenção de alternativas energéticas, principalmente as que utilizam recursos renováveis e primem pela conservação do meio ambiente. Neste sentido, destacam-se as denominadas células a combustível, que são dispositivos capazes de converter energia química armazenada nos reagentes em energia elétrica e calor [3]. Nas últimas décadas, as células a combustível com Membrana de Eletrólito Polimérico (PEMFC, Polymer Electrolyte Membranes Fuel Cell) têm chamado a atenção por apresentarem várias vantagens, tais como alta eficiência, ~ 50% com produção combinada de calor e eletricidade, durabilidade a longo prazo, baixa temperatura de operação e baixa ou zero de emissão de poluentes [4–6]. Este tipo de célula tem demonstrado sua viabilidade como dispositivo de conversão de energia química em energia elétrica para muitos campos de aplicação, incluindo sistemas portáteis, automotivos e estacionários [5–10].

A reação de redução do oxigênio (RRO), que ocorre no cátodo da célula a combustível e das baterias metal/ar, é considerada uma das reações eletroquímicas mais complexa e lenta do ponto de vista do mecanismo e da cinética, quando comparada com outras reações eletródicas, como, por exemplo, a reação de oxidação do hidrogênio (ROH).

Os mecanismos gerais da reação de redução de oxigênio nos eletrólitos ácido e alcalino estão apresentados a seguir com seus respectivos potenciais padrões de redução (ERH a 25 °C):

○ Eletrólito ácido

- Mecanismo Direto (4 elétrons):

- Mecanismo via peróxido (2 elétrons):

- Processo Químico:

○ Eletrólito alcalino:

- Mecanismo Direto:

- Mecanismo via peróxido:

- Processo químico:

Estes esquemas reacionais evidenciam que a RRO apresenta um mecanismo reacional complexo e multieletrônico envolvendo diferentes intermediários reativos, e assim esse mecanismo tem sido profundamente investigado pela técnica eletroquímica de eletrodo de disco-anel rotatório (EDAR) [11]. Neste contexto, para distinguir entre os mecanismos reacionais para a formação de água ($4e^-$), peróxido

de hidrogênio ($2e^-$) e seus intermediários foram propostos alguns esquemas de possíveis rotas. O esquema considerado mais efetivo para explicar o complicado caminho reacional é sugerido Wroblowa et al. [12], indicam o caminho de reação pelo qual a molécula de O_2 é reduzida em superfícies metálicas, sendo este apresentado na **Figura 1**.

Figura 1: Esquema geral das possíveis rotas reacionais para redução do oxigênio.

Fonte: MARTINS, P. F. B. D., 2014, p.4. [12].

Os esquemas da **Figura 1** mostram que o O_2 pode ser eletroquimicamente reduzido via mecanismo $4e^-$ diretamente para H_2O com uma constante de velocidade (k_1) sem a formação do intermediário $H_2O_{2,ad.}$, ou reduzido a $H_2O_{2,ad.}$, via mecanismo $2e^-$, com uma constante de velocidade (k_2). Se o $H_2O_{2,ad.}$ for desorvido indo para o interior da solução com uma constante de velocidade (k_5), o mecanismo final será o de $2e^-$. Caso o H_2O_2 adsorvido seja eletroquimicamente reduzido para água com uma constante de velocidade (k_3), o mecanismo da reação envolverá $4e^-$, sendo este um mecanismo indireto por apresentar a formação de um intermediário. O $H_2O_{2,ad.}$ também pode ser quimicamente (cataliticamente) decomposto na superfície do eletrodo com uma constante de velocidade (k_4) gerando O_2 que retorna ao eletrodo, e o mecanismo final será o de $4e^-$.

A redução de oxigênio no cátodo é aproximadamente de seis a oito ordens de magnitude mais lenta que a oxidação do hidrogênio [13]. A platina (Pt) e suas ligas

(Pt-M = Fe, Co, Cr, V, Mn) são consideradas os eletrocatalisadores mais eficientes para reação de redução do oxigênio (RRO) [6,14]. Mas devido ao seu alto custo, envenenamento por CO, limitadas reservas mundiais e vida útil insuficiente, a sua utilização em larga escala é inviabilizada [14,15]. Portanto, para que a tecnologia das células a combustível possa estar disponível para produção em escala industrial é necessário superar tais limitações. Assim, com a finalidade de reduzir os custos com metais nobres ou preferencialmente substituir esses metais, novos eletrocatalisadores com altos desempenhos vêm sendo estudados.

Os recentes esforços de pesquisa têm visado o desenvolvimento de catalisadores de metais não nobres (CMNPs), à base de elementos que sejam abundantes na face da Terra, para catalisar a reação de redução de oxigênio (RRO). Diversos tipos de eletrocatalisadores promissores como os óxidos de metais não nobres, carbetos, nitretos, oxinitretos, carbonitretos e catalisadores com metais de transição como M-N_x/C e estrutura N/C têm sido investigados [16–21]. Destes, os catalisadores de metal de transição M-N_x/C e de carbetos de tungstênio (WC) têm mostrado potencial bastante promissor, embora no estágio atual de desenvolvimento, suas atividades eletrocatalíticas intrínsecas são baixas em comparação com a platina [20,22,23].

1.1 Catalisadores à base de metais não nobres (M-N/C)

Em 1964, Jasinski iniciou os estudos dos catalisadores baseados em compostos de coordenação M-N₄ (M = Co, Pt, Ni, Cu) e metaloftalocianina para a promoção da RRO em meio alcalino [24,25]. Nos anos seguintes, esses tipos de catalisadores M-N₄ foram estudados com vários outros ligantes em eletrólito ácido e demonstrando instabilidade, sendo, portanto, considerados inadequados para aplicações em células a combustível [24,26]. Na década de 70, Jahnke et al. demonstraram um aumento na atividade e estabilidade para a RRO em meio ácido, após tratamento térmico em atmosfera inerte sobre os complexos suportados em carbonos [25,26]. Gupta et al. prepararam com êxito catalisadores ativos misturando metais (Fe e Co) com ligantes nitrogenados (poliacrilonitrilo e acetatos), tratados termicamente em presença de negros de carbono [27].

Bezerra et al. apresentaram um resumo dos resultados das pesquisas nesses materiais, destacando que diversos catalisadores demonstram tanto desempenho

como estabilidade e seletividade elevados [24]. Othman et al. [28], ressaltaram que as investigações desse tipo de catalisadores não nobres focam principalmente em quelatos nitrogenados ligados a centros metálicos, por exemplo, porfirinas e ftalociananinas, com os metais Fe e Co, formando macrociclos do tipo N_4 .

Após isso, os cientistas vêm tentando preparar catalisadores mais ativos e estáveis, suficientes para aplicação prática e para isso vêm sendo usados um grande aparato de tecnologias para descobrir a essência dos sítios ativos. Neste contexto, até os dias atuais, já se sabe que existem quatro parâmetros importantes como: a natureza do metal precursor, do ligante, do carbono suporte e as condições do tratamento térmico.

Diversos eletrocatalisadores têm sido investigados usando principalmente os metais de transição Fe e Co como precursores, ligados a vários compostos nitrogenados, suportados em múltiplos carbonos e tratados termicamente em uma larga faixa de temperatura (Fe-N/C e Co-N/C), formando organometálicos (ferroceno) ou quelatos de metal- N_4 (CoPc e FePhen), ou sais simples, tais como sulfatos, cloretos, acetatos, entre outros [24,26,29–31]. A natureza do metal tem um papel fundamental na atividade catalítica desses materiais, porém, esta depende também de vários outros fatores como, por exemplo, a valência do metal. Tem sido proposto que a atividade catalítica aumenta à medida que ocorre um aumento da carga de metal, até que se atinge a saturação e assim o sistema apresenta o melhor desempenho para a reação (melhor atividade catalítica); por fim o excesso de carga no metal induz a formação de clusters metálicos, que depois de pirolisados não possuem atividade para RRO [24]. Entretanto, como já foi comentado anteriormente, a atividade catalítica depende dos outros parâmetros, mas é possível obter alta atividade com cargas variadas de Fe. Por exemplo, alguns materiais podem obter alta atividade catalítica com carga extremamente baixa de Fe (0,2%) para (FeTMPPCI) [4], e com carga de 2,0% de Fe para $[Fe(phen)_3]^{2+}$ [32]. Assim, a diferença na carga de metal do catalisador para otimização destes e de outros catalisadores pode ser atribuído a afinidade dos precursores e ao grau de dispersão dos complexos nos suportes [24].

A fonte de nitrogênio é outro parâmetro importante e essencial para preparação e formação de sítios mais ativos para eletrocatalisadores do tipo M-N/C, podendo estes ser macrociclos ou qualquer outra fonte de nitrogênio, como amônia, acetonitrilas entre outros [10,29,31,33–36]. Não existe um comportamento ideal,

alguns ligantes apresentam melhor desempenhos com Fe ou Co, sendo que isto depende de vários fatores, conforme citados acima [37].

O tipo de carbono usado como suporte é também de fundamental importância, tendo influência direta no desempenho e na estabilidade dos eletrocatalisadores. As propriedades inerentes que os carbonos suportes devem possuir são alta área superficial, porosidade, cristalinidade e alta condutividade elétrica. Tais propriedades têm efeito significativo sobre o grau de dispersão e adsorção do complexo metálico e, conseqüentemente, na geração dos sítios catalíticos durante o processo de pirólise do material [24,26]. Os carbonos mais utilizados como suportes, conforme observado na literatura, são negros de carbono, sendo o Vulcan XC 72R o mais utilizado [29,32,38–40], seguido pelo Black Pearls, também bastante usado, e por Acetylene Black, Ketjenblack, Printex XE-2, SRC etc. [24].

Diferentes estudos têm mostrado que o tratamento do carbono suporte com espécies de nitrogênio como HNO_3 e NH_3 no carbono suporte leva a um aumento significativo de sua atividade catalítica para a RRO, devido à introdução de grupos nitrogenados e à modificação superficial do carbono com espécies de oxigênio, que, por sua vez, também pode promover a introdução de mais nitrogênio [32,40–43]. O caráter básico do carbono, associado à ressonância das ligações π do anel de carbono aromático [41,44,45], pode favorecer o ataque de radicais livres como NH_2 , NH , H e N produzidos por decomposição de amônia as altas temperaturas, que levaria à formação de grupos de nitrogênio na superfície do carbono [41,46,47]. Assim, pode-se reconhecer que a natureza do carbono suporte desempenha um papel essencial na obtenção de catalisador altamente ativo para RRO, porém, de todos os parâmetros relacionados com as propriedades do carbono, o mais importante parece ser o teor de nitrogênio que pode ser incorporado à superfície do material. Há também uma dependência da relação nitrogênio/metál de transição, sendo que quanto maior a concentração (M-N) maior será a formação de sítios catalíticos sobre a superfície do catalisador, o que tende a levar a uma maior atividade catalítica frente à RRO.

Tão importante quanto os outros parâmetros citados é o tratamento térmico. Conforme citado anteriormente, a formação de sítios ativos e a estabilização desses eletrocatalisadores só é conseguida mediante o tratamento pirolítico. Entretanto, apesar de muitos estudos, ainda não se tem certeza de como é o funcionamento

desse tratamento. Assim, algumas hipóteses foram levantadas: (i) que o tratamento térmico favorece a dispersão do quelato no suporte; (ii) que catalisa a formação de um tipo especial de carbono que é ativo na formação do sítio catalítico; (iii) gera espécies $M-N_x/C$ e/ou origina sítios ativos ($M-N_2/C$ ou $M-N_4/C$) na superfície do catalisador; e (iv) promove a reação entre o complexo adsorvido e a superfície, modificando estruturalmente o íon central metálico com a retenção de seus ligantes nitrogenados no esqueleto do suporte [48]. Outros autores defendem a combinação das hipóteses (iii) e (iv), com a destruição parcial dos complexos metálicos durante o processo de pirólise e a formação de estruturas secundárias contendo $M-N/C$ que são responsáveis pela atividade catalítica [49,50]. Outros ainda defendem a hipótese (ii), que afirma que o átomo metálico não faz parte do sítio ativo, embora seja essencial para a geração de tais estruturas ativas. Embora tenham também aqueles autores que especulam que o macrociclo adsorvido forma várias ligações com o suporte durante o tratamento térmico, o que pode melhorar a estabilidade do catalisador (destruição oxidativa e hidrólise). Porém, a principal causa do aumento da atividade é a pirolização do quelato durante o tratamento térmico, que pode favorecer a transferência de elétrons do suporte de carbono para do O_2 [24]. Os locais ativos devem ser unidades $M-N_4$ ou $M-N_2$, dependendo da temperatura de tratamento térmico. Muitos autores observaram que a estrutura $M-N_4$ pode ser mantida até 700 °C e que em temperaturas mais elevadas pode desaparecer parcial ou totalmente. Esse tipo de estrutura favorece a redução do O_2 para H_2O_2 , via um mecanismo 2 elétrons. Enquanto que as estruturas $M-N_2$ formadas a temperaturas superiores de 700 °C reduz o O_2 para H_2O , ou seja, 4 elétrons [29,32,49,51]. Apesar das diferentes metodologias e da complexidade das sínteses, o método clássico de preparação de eletrocatalisador ativo, estável e de baixo custo, envolve o processo de impregnação do íon complexo com ligantes nitrogenados no suporte de carbono e tratamentos térmicos que variam de 600 a 1000 °C em uma atmosfera inerte, como Ar ou N_2 [52,53].

1.2 Carbetos de tungstênio (WC)

O carbeto de tungstênio (WC) é composto por uma liga intersticial; devido suas propriedades inerentes como alta resistência, rigidez, alto ponto de fusão é empregado em indústria bélica, química, eletrônica e utilizado para produzir

ferramentas mecânicas e de revestimento [54]. Possuem propriedades eletrônicas e catalíticas conhecidas, características do grupo 6 dos metais de transições [55,56]. Esses materiais vêm sendo investigados para o uso em sistemas eletroquímicos, incluindo a eletrocatalise em células a combustível de baixa temperatura. O carbeto de tungstênio tende a apresentar uma atividade catalítica considerável atribuída a uma estrutura eletrônica distinta promovida pela presença de carbono na rede metálica e sua característica semelhante à platina em termos de quimissorção de hidrogênio e oxigênio [57,58]. Os carbetos de tungstênio possuem preço reduzido em relação aos metais nobres [59,60].

A síntese dos carbetos de tungstênio pode gerar várias fases tais como o monocarbeto de tungstênio (WC), semi-carbeto de tungstênio (W_2C) e carbeto de tungstênio cúbico (WC_{1-x}) [9,61]. O tamanho de partícula dos carbetos pode ser influenciado pelo tipo de síntese variando entre 10-200 nm [54,62]. Diversas rotas podem ser empregadas para obtenção dos carbetos de tungstênio, por exemplo, Santos et al. [63] utilizou o método de sonicação, com o hexacarbonil $W(CO)_6$. Jiang et al. [33] sintetizou o carbeto de tungstênio pelo método de polimerização in-situ com persulfato de amônio $(NH_4)_2S_2O_8$. Já Li et al. [64] e Obradovic et al. [61] usaram o metatungstato de amônio $((NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}H_2O)$. Joo et al [65], também preparou carbetos de tungstênio utilizando o metatungstato de amônio e o hexacloro de tungstênio (WCl_6) pelo método de impregnação. Porém, o método tradicional de síntese para obter o WC é a mistura do WO_3 ou o metal (W) com carbonos e tratamento térmico que podem variar de 850 – 1600 °C [54,66].

Por causa de suas interessantes propriedades de quimiopressão eles têm sido investigados como catalisadores para a oxidação de hidrogênio e para a redução de oxigênio em pHs ácidos, com estudos limitados em meio alcalino [67]. Huang et al. [68] relata boa atividade catalítica do carbeto de tungstênio mesclado com melanina, embora ela seja considerada baixa quando comparada à do Pt/C. O carbeto com melanina ainda apresentou alta estabilidade e tolerância ao metanol, superior para RRO em eletrólito alcalino.

Devido à sua menor atividade catalítica em relação a RRO em meio ácido, em comparação com metais nobres, o carbeto de tungstênio tem sido investigado principalmente como suporte destes metais para promover a atividade catalítica [20]. No entanto, alguns estudos recentes também têm indicado elevada atividade catalítica para a RRO de catalisadores de metais de transição, por exemplo, carbeto

de tungstênio, modificados com nitrogênio [69–71], embora apenas em meio alcalino. Apesar de a alta atividade catalítica para a RRO desses catalisadores em altos valores de pH, não houveram ainda investigações detalhadas com o objetivo de identificar os sítios ativos responsáveis pela eletrocatalise da reação.

Catalisadores de Pt-20WC/C e Pt-60WC/C formados por carvão de tungstênio com carga variando de 20-60% utilizado para ancorar as nanopartículas de Pt mostram atividades catalíticas superiores à do Pt/C em meio alcalino, o que foi atribuído a uma diminuição da energia livre de dessorção dos óxidos de platina (Pt-OH, Pt-O ou Pt-O₂) e também ao aumento da ocupação da banda Pt 5d [14]. Estudo semelhante foi realizado em meio ácido obtendo-se alta atividade catalítica que foi também atribuída ao enfraquecimento da ligação da Pt com oxigênio favorecendo a cinética da reação [72]. Diversos outros estudos apontam como o carvão de tungstênio é bastante promissor como suporte das nanopartículas de Pt [73–75].

A estabilidade do carvão de tungstênio foi testada com platina para a reação de redução do oxigênio, com Pt/(40%)WC e os resultados indicaram alta estabilidade, semelhante a Pt/(40%)/C, quando ciclados por 100 vezes a 2.000 rpm em uma faixa de potencial de 0,6 – 1,8 V [76].

1.3 Temas abertos à pesquisa e desenvolvimento que fundamentam o presente projeto

Conforme acima discutido, uma grande variedade de catalisadores de metais não nobres têm sido investigados para a eletrocatalise da RRO. Dentre estes, os catalisadores de metal de transição M-N_x/C e de carbões de tungstênio (WC) têm mostrado potencial bastante promissor, embora no estágio atual de desenvolvimento, suas atividades eletrocatalíticas intrínsecas são significativamente baixas em comparação com as dos materiais contendo Pt. Por outro lado, tendo como base resultados promissores que obtidos com misturas Pt/WC, uma hipótese a ser ainda investigada de forma sistemática relaciona-se a um eventual efeito sinérgico que pode ocorrer com misturas de M-N_x/C com carbões de tungstênio. De fato, existem raros estudos com este objetivo sendo que os primeiros resultados indicam um bom potencial destes materiais para uso em meio alcalino [70,71], porém, nada específico tem sido relatado para o meio ácido.

Estudos mostram que um fator importante para melhorar o desempenho de eletrocatalisadores M-N/C, é o tratamento no suporte de carbono com espécies de nitrogênio com HNO_3 e NH_3 o qual leva a um aumento significativo em sua atividade catalítica para a RRO. Sabe-se também que ao longo do processo de nitretação há recobrimento superficial do carbono com espécies de oxigênio, e atua promovendo a introdução do nitrogênio [32,40–43]. Embora vários estudos tenham sido realizados em eletrocatalisadores com carbonos nitretados, não existem estudos investigando este tratamento em carbetos de tungstênio para serem usados como catalisadores não nobres.

Por fim, em um trabalho prévio catalisadores de metais de transição com espécies nitrogenadas (M-N/C), utilizando íons ferrosos e o ligante 2,4,6-Tris(2-piridil)-1,3,5-Triazina (TPTZ), para formar $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}$, foram tratados termicamente em uma ampla faixa de temperatura 600 °C – 1.000 °C e avaliados quanto a atividade catalítica frente à RRO [36], tendo sido demonstrado alto potencial para este uso. Observou-se também que a atividade desse tipo de eletrocatalisadores em eletrólito ácido depende da espessura da camada do material investigado [77]. Ressalta-se que este tipo de material ainda não foi estudado quando dopado com amônia, nem quando combinados com distintos suportes de carbono.

2. OBJETIVOS

Diante do quadro apresentado na seção anterior, este trabalho teve como objetivo investigar eletrocatalisadores de baixo custo à base de carvão de tungstênio, carbono e ferro com e sem nitretação, quanto a atividade catalítica e a estabilidade para reação de redução do oxigênio (RRO) em eletrólitos ácido e alcalino. O intuito de promover o desenvolvimento de novos sítios ativos aos já caracterizados na literatura. Análises aprofundadas foram feitas tanto dos resultados eletroquímicos como de caracterização físico-química, a fim de poder-se esclarecer o mecanismo da reação nos materiais híbridos e de identificar a natureza dos sítios ativos presentes nos diferentes compósitos, tendo como meta final auxiliar no desenvolvimento racional de novos catalisadores.

Conforme justificado na seção anterior, três classes de catalisadores foram consideradas nestas investigações: (i) catalisadores híbridos formados por carvão de tungstênio (WC) e carbono (C), sintetizados com várias cargas (20, 30 e 40%) de WC/C, que foram usados para a ancoragem do íon complexo $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}$ e em seguida tratados termicamente a 700 e 800 °C em atmosfera de nitrogênio, para formar catalisadores do tipo WC/C-FeN_x; (ii) catalisadores híbridos preparados usando carbono Vulcan XC 72 previamente nitretado usando diferentes precursores de nitretação (HNO₃, NH₃ e HNO₃/NH₃), que foram empregados para a formação dos compósitos WC/C e em seguida para a ancoragem do íon complexo $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}$, seguido por tratamentos térmicos a 700 ou 800 °C em atmosfera de nitrogênio, para formar catalisadores WC/C-N_x-FeN_x; (iii) catalisadores similares ao do primeiro grupo preparado com três tipos diferentes de carbonos (Vulcan XC 72, Monarch 1000 e Ketjenblack EC-600JD) e sem a presença de WC, mesclados com íon complexo $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}$, tratados termicamente a 800 °C em atmosfera de nitrogênio e em seguida com amônia (NH₃) a 950 °C.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Todos os materiais envolvidos nas três séries aqui investigadas foram preparados ao longo do projeto, sendo que os materiais produzidos foram cuidadosamente caracterizados por espectroscopia infravermelho e UV-Visível, difratometria de raios x, microscopia eletrônica de transmissão, energia dispersiva de raios x, espectroscopia Raman, espectroscopia fotoeletrônica de raios x. As investigações eletroquímicas foram realizadas por voltametria cíclica (VC) e pelo levantamento de curvas de polarização de estado estacionário para a RRO, usando a técnica de eletrodo de disco/anel rotatório, com materiais catalíticos formando filmes finos depositados no eletrodo de disco. Os detalhes experimentais envolvidos são descritos a seguir.

3.1 *Materiais Químicos*

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico, o ligante utilizado no preparo dos catalisadores 2,4,6-Tris(2-piridil)-1,3,5-Triazina (TPTZ $\geq$ 99%), o sal precursor sulfato ferroso amoniacal $(\text{NH}_4)_2 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a fonte de carbeto foi o óxido de tungstênio (VI) WO_3 (99,5%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich e usados como recebidos. Os carbonos utilizados como suportes foram Vulcan XC 72, Monarch 1000 (ambos da CARBOT), e o carbono Ketjen Black EC-600JD (AkzoNobel). A solução de Nafion (5% de álcool de baixa massa molecular, Du Pont), o isopropanol (Sigma-Aldrich) e o etanol (98%, PanReac AppliChem). Os ácidos foram H_2SO_4 (96%), HCl (37%) e HNO_3 (65%) foram adquiridos PanReac AppliChem, o NaOH (99% Merck). Todas as soluções foram preparadas com água purificada no sistema Milli-Q (18.2 $\text{M}\Omega \text{ cm}$). Os gases utilizados nos tratamentos foram N_2 , NH_3 , O_2 , Ar, CH_4/H_2 todos com purezas 99,999%, ar atmosférico.

Conforme mencionado anteriormente, três grupos de catalisadores foram investigados, sendo os detalhes envolvidos em suas preparações estão descritos a seguir.

3.2 Primeiro grupo: Eletrocatalisadores Híbridos preparados com Carbetos de Tungstênio (WC/C)

3.2.1 Preparação dos suportes de carbeto de tungstênio 20, 30 e 40% (m/m) de WC/C

O suporte foi preparado seguindo um método de carburização descrito na literatura [66]. A **Figura 2** apresenta o esquema de síntese dos suportes preparados: 20% WC/C, 30% WC/C e 40% WC/C para proporções em massa de 20%, 30% e 40% do metal (W) em relação ao carbono Vulcan tratado com H_2SO_4 1 mol L^{-1} por 12 h. Foram pesadas e misturadas quantidades adequadas de WO_3 e Vulcan que foram adicionados separadamente a 300,0 mL de etanol e deixados por 1 h em banho de ultrassom. Após esta etapa, a dispersão de WO_3 foi adicionada à de Vulcan, sendo o produto deixado por mais 2 h no ultrassom e levado para um banho térmico a 90 °C para evaporar o solvente. Esta mistura sólida foi levada para tratamento térmico em forno tubular (da marca INTI, sob modelo FT 1300/H), por 4 h a 850 °C, sob atmosfera de CH_4/H_2 de 1:1 em v/v. Subsequentemente, o material foi então passivado em atmosfera de 1% de O_2 por 12 horas em temperatura ambiente a 25 °C.

Figura 2: Esquema da preparação dos suportes de carbono Vulcan com 20, 30 e 40% de óxido de tungstênio (WO_3).

3.2.2 Síntese do íon complexo $[Fe(TPTZ)_2]^{2+}$

Para a preparação dos catalisadores, primeiramente foi realizada a síntese do íon complexo macrocíclico de ferro [78]. Para isto, foram misturadas soluções $3,33 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do ligante nitrogenado 2,4,6-Tris(2-piridil)-1,3,5-Triazina (TPTZ) solubilizado em 20,0 mL de solução etanólica 60% de v/v (17,00 mL solução hidroalcoólica mais 3,00 mL de HCl $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, para facilitar a solubilização), com $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ do sal precursor de ferro $((NH_4)_2 Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$ solubilizado em 300,0 mL de água, mantendo a relação metal/ligante ou (Fe)/(TPTZ) de 1:2,1. Este procedimento de síntese refere-se a impregnação de 1,00 g de suporte (WC/C) com 5% do metal (Fe). O sal foi adicionado ao ligante ocorrendo imediatamente a mudança de coloração (de incolor para violeta) indicando a formação do complexo $[Fe(TPTZ)_2]^{2+}$, sendo mantido em agitação por 2 h para completar a reação.

3.2.3 Preparação de catalisadores híbridos com carbetos de tungstênio (WC/C)

A **Figura 3** apresenta o esquema da preparação dos eletrocatalisadores. Após o tempo de contato, o íon complexo foi adicionado sobre os suportes (20, 30 e 40% WC/C) e esta mistura permaneceu em agitação por 24 h. Subsequentemente, esta suspensão foi deixada em um banho termostático a 90°C para evaporação dos solventes. O tratamento de pirólise foi realizado a 700°C e 800°C . Antes de iniciar o aquecimento, o sistema foi saturado com um fluxo de N_2 com 130 mL min^{-1} durante 10 min; após este período e sob o mesmo fluxo de N_2 , a temperatura foi elevada a uma taxa de 5°C min^{-1} até atingir as temperaturas desejadas de 700°C ou 800°C , sendo estas mantidas por 2 h. O resfriamento ocorreu a $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Os catalisadores preparados foram designados como (**ver Tabela 1**): WC(20)-FeN_x/C(700), WC(20)-FeN_x/C(800), WC(30)-FeN_x/C(700), WC(30)-FeN_x/C(800), WC(40)-FeN_x/C(700) e WC(40)-FeN_x/C(800), onde o primeiro número entre parênteses refere-se à proporção mássica W/C e o segundo à temperatura de pirólise.

Tabela 1: Materiais preparado com suportes de carbeto de tungstênio e eletrocatalisadores híbridos tratados a 700 °C e 800 °C.

Suportes	Eletrocatalisadores	
	700 °C	800 °C
S20WC/C	WC(20)-FeN _x /C(700)	WC(20)-FeN _x /C(800)
S30WC/C	WC(30)-FeN _x /C(700)	WC(30)-FeN _x /C(800)
S40WC/C	WC(40)-FeN _x /C(700)	WC(40)-FeN _x /C(800)

O eletrocatalisador WC(30)-FeN_x(700) (que apresentou a melhor resposta catalítica, ver abaixo [79]), também foi sintetizado na ausência de ferro para formar WC(30)-N_x/C(700). O procedimento segue a rota normal realizada acima (**Itens 3.2.2 e 3.2.3**), com a exceção da não adição de ferro na formação do íon complexo. O esquema da síntese está apresentado na **Figura 4**.

Figura 3: Esquema da síntese de eletrocatalisadores híbridos WC(x%)-FeN_x/C(t °C).

Fonte: Próprio autor.

Figura 4: Esquema do catalisador isento de ferro tratado a 700 °C.

Fonte: Próprio autor.

3.3 Segundo grupo: Eletrocatalisadores Híbridos formados com Carbonitreto de Tungstênio (WC/CN)

3.3.1 Síntese dos eletrocatalisadores híbridos

O carbono Vulcan XC 72 foi inicialmente refluxado com ácido H_2SO_4 1 mol L^{-1} por 12 h, lavado com água em abundância (purificada com sistema Milli-Q 18.2 MΩ cm) e seco. Em seguida, este material passou por três espécies de nitreção para posterior ancoramento de óxidos de tungstênio, conforme esquematizado na **Figura 5**.

Em uma rota típica 0,50 g de Vulcan XC 72 (Carbot-Corp) foi refluxado com 50 mL de HNO_3 (65%, PanReac AppliChem) até a cor do gás liberado tornar-se marrom, e então a temperatura foi mantida a $80^\circ C$ por 6 h. Após o refluxo, a suspensão foi lavada com água Milli-Q em abundância durante a filtragem e o sólido resultante foi seco em estufa a $78^\circ C$ [42]. O segundo tratamento utilizado para modificar as propriedades superficiais foram realizado com gás amônia (NH_3). Notadamente foi pesado 0,50 g de Vulcan XC 72 que foi transferido para uma barca de alumina e tratado com gás NH_3 (99,9999%, White Martins) em um forno tubular (INTI, model FT 1300/H) [43]. A rampa de aquecimento foi a $5^\circ C$ até $950^\circ C$ min^{-1}

sendo esta temperatura mantida por 30 min com um fluxo de NH_3 50 mL min^{-1} ; o abaixamento da temperatura foi a $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. O terceiro tratamento de nitretação foi a combinação dos dois primeiros, ou seja, 0,50 g de carbono foi tratado em refluxo com HNO_3 , lavado, filtrado, seco e transferido para uma barca de alumina para tratamento térmico com gás NH_3 .

Figura 5: Síntese de suportes carbonitreto de tungstênio (WC/CN).

Fonte: Próprio autor.

Em seguida, foram pesadas quantidades adequadas de óxido de tungstênio VI (WO_3) e carbonos nitretados (CN), a fim de manter uma porcentagem de WC:C de 30% (em massa), carga que resultou em melhor atividade catalítica para a RRO na primeira fase de teste de trabalho [79]. O procedimento para preparação dos suportes destes carbonitreto de tungstênio foi o mesmo descrito anteriormente

(Item 3.2.1). Os suportes preparados de carbonitreto de tungstênio foram simbolizados como WC@CN-HNO₃, WC@CN-NH₃ e WC@CN-HNO₃-NH₃ e mantidos em suspensão com 100 mL de solução hidroalcoólica 60/40 em volume e deixados em agitação por 2 h, para ambientação e síntese dos correspondentes catalisadores.

A preparação dos eletrocatalisadores seguiu o procedimento já mencionado acima **(Item 3.2.3)**. Primeiro foi sintetizado o íon complexo [Fe(TPTZ)₂]²⁺ **(Item 3.2.2)**, que foi adicionado sobre os suportes de carbonos dopados com espécies nitrogenadas e em seguida levada para tratamento térmico. Os catalisadores preparados foram WC@FeN_x/CN-HNO₃(700), WC@FeN_x/CN-HNO₃(800), WC@FeN_x/CN-NH₃(700), WC@FeN_x/CN-NH₃(800), WC@FeN_x/CN-HNO₃-NH₃(700), WC@FeN_x/CN-HNO₃-NH₃(800). A **Figura 6** e **Tabela 2** resumem o processo de síntese dos eletrocatalisadores híbridos e os materiais preparados.

Figura 6: Síntese de eletrocatalisadores híbridos com carbonos dopados com espécies nitrogenadas e carbeto de tungstênio (WC/CN).

Fonte: Próprio autor.

Tabela 2: Materiais preparado com suportes de carbonitretos de tungstênio e eletrocatalisadores híbridos tratados a 700 °C e 800 °C.

Suportes	Eletrocatalisadores	
	700 °C	800 °C
WC@CN-HNO₃	WC@FeN _x /CN-HNO ₃ (700)	WC@FeN _x /CN-HNO ₃ (800)
WC@CN-NH₃	WC@FeN _x /CN-NH ₃ (700)	WC@FeN _x /CN-NH ₃ (800)
WC@CN-HNO₃-NH₃	WC@FeN _x /CN-HNO ₃ -NH ₃ (700)	WC@FeN _x /CN-HNO ₃ -NH ₃ (800)

Fonte: Próprio autor.

Os eletrocatalisadores que apresentaram os melhores desempenhos eletroquímicos foram posteriormente sintetizados na ausência de ferro. As sínteses desses eletrocatalisadores estão descritas na **Figura 7** e **Tabela 3**.

Figura 7: Esquema da síntese de eletrocatalisadores híbridos isentos de ferro.

Fonte: próprio autor.

Tabela 3: Composição química de eletrocatalisadores sintetizados na ausência de ferro WC@-N_x/CN-HNO₃(800), WC@-N_x/CN-NH₃(700) e WC@-N_x/CN-HNO₃-NH₃(700).

Catalisadores	Nominal			Sintetizado		
	W (%)	C (%)	Fe (%)	W (%)	C (%)	Fe (%)
WC@-N_x/CN-HNO₃(800)	30	70	0	26.1	73.9	0
WC@-N_x/CN-NH₃(700)	30	70	0	23.7	76.3	0
WC@-N_x/CN-HNO₃-NH₃(700)	30	70	0	26.5	73.5	0

Fonte: próprio autor.

3.4 **Terceiro grupo:** Eletrocatalisadores com Metais de Transição Fe-N_x/C com e sem Nitretação

O esquema das etapas de síntese destes materiais estão apresentados na **Figura 8**. Diversas etapas foram envolvidas, conforme detalhadas a seguir.

3.4.1 *Pré-tratamento de suportes de carbonos*

Os suportes de carbonos usados para a preparação de catalisadores foram Vulcan XC 72, Monarch 1000 e Ketjenblack EC-600JD. Para retirada de impurezas todos suportes foram refluxados a 80 °C com 100 mL de HCl 1 mol L⁻¹ por 24 h. Depois foram filtrados, lavados com água em abundância e secos a 80 °C [31].

3.4.2 *Preparação dos catalisadores FeN_x/C*

O procedimento para a sintetização dos eletrocatalisadores (M-N_x/C) segue a rota já descrita acima. Primeiro os carbonos foram tratados com ácido clorídrico. Em seguida foi sintetizado o íon complexo (**item 3.2.2**). Por fim, ocorre a impregnação do íon complexo sobre os suportes de carbonos tratados, seguido dos tratamentos térmicos (**item 3.2.3**).

3.4.3 *Tratamento térmico de catalisadores*

Os catalisadores foram submetidos a dois tratamentos térmicos: o primeiro em atmosfera N₂ e o segundo em NH₃. Os procedimentos serão descritos em seguida.

O tratamento térmico com N₂ realizado sobre os catalisadores estão de acordo com a literatura [36]. Os catalisadores preparados foram tratados termicamente a 800 °C, em atmosfera de nitrogênio (N₂), por um período de 2 h. Para isto, inicialmente, o sistema foi saturado por fluxo ~ 130 mL min⁻¹ de N₂ durante 10 min e, em seguida, a temperatura do forno foi elevada a uma taxa de 5 °C min⁻¹ até a temperatura desejada (800 °C) [36]. O abaixamento da temperatura foi realizado a uma taxa de 10 °C min⁻¹. Os eletrocatalisadores preparados foram FeN_x/Vulcan(800), FeN_x/Monarch1000(800) e FeN_x/Ketjenblack(800).

Para modificar as propriedades de superfície e aumentar os sítios ativos dos catalisadores foi empregado um segundo tratamento térmico em atmosfera de NH_3 . Os catalisadores $\text{FeN}_x/\text{Vulcan}(800)$, $\text{FeN}_x/\text{Monarch1000}(800)$ e $\text{FeN}_x/\text{Ketjenblack}(800)$ foram tratados termicamente a $950\text{ }^\circ\text{C}$, em atmosfera de amônia (NH_3), por um período de 30 min em um forno tubular. O sistema foi saturado por fluxo $\sim 80\text{ mL min}^{-1}$ de NH_3 durante 10 min, e em seguida, a temperatura do forno foi elevada a uma taxa de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $950\text{ }^\circ\text{C}$ onde permaneceu por 30 min. O abaixamento da temperatura foi realizado a uma taxa de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Assim, após os tratamentos térmicos empregados foram obtidos os seguintes catalisadores: $\text{Fe-TPTZ/Vulcan}(800)$, $\text{Fe-TPTZ/Ketjenblack}(800)$, $\text{Fe-TPTZ/Monarch1000}(800)$, $\text{Fe-TPTZ/Vulcan}(800)\text{-NH}_3$, $\text{Fe-TPTZ/Ketjenblack}(800)\text{-NH}_3$ e $\text{Fe-TPTZ/Monarch1000}(800)\text{-NH}_3$, que a partir de agora serão apresentados como FeN_x/Vu , FeN_x/KB , $\text{FeN}_x/\text{M1000}$, $\text{FeN}_x/\text{Vu-N}$, $\text{FeN}_x/\text{KB-N}$ e $\text{FeN}_x/\text{M1000-N}$, respectivamente. Para facilitar a leitura desta Tese, todos os catalisadores preparados tratados termicamente com N_2 e NH_3 nesta fase, estão sumarizados na **Tabela 4**.

Tabela 4: Catalisadores sintetizados com FeN_x/C tratados com N_2 e NH_3 .

Suportes	Catalisadores	
	Preparados	Denominados
Vulcan	$\text{FeTPTZ/Vulcan}(800)$	FeN_x/Vu
Vulcan	$\text{FeTPTZ/Vulcan}(800)\text{-NH}_3(950)$	$\text{FeN}_x/\text{Vu-N}$
Ketjenblack	$\text{FeTPTZ/Ketjen Black}(800)$	FeN_x/KB
Ketjenblack	$\text{FeTPTZ/Ketjen Black}(800)\text{-NH}_3(950)$	$\text{FeN}_x/\text{KB-N}$
Monarch 1000	$\text{FeTPTZ/Monarch1000}(800)$	$\text{FeN}_x/\text{M1000}$
Monarch 1000	$\text{FeTPTZ/Monarch1000}(800)\text{-NH}_3(950)$	$\text{FeN}_x/\text{M1000-N}$

Vu: Vulcan XC 72; KB: Ketjenblack EC-600JD; M1000: Monarch 1000; N_x : TPTZ; -N: NH_3 .

Fonte: Próprio autor.

Figura 8: Esquema ilustrando as etapas de preparação dos catalisadores FeN_x/C .

Fonte: Próprio autor.

3.5 Técnicas de caracterização física

3.5.1 Espectrofotometria do ultra violeta-visível (UV-Vis)

O complexo preparado foi analisado por espectroscopia eletrônica registrada em um Espectrofotômetro do UV-Visível (Uv – 3600 SHIMADZU), usando células de quartzo de caminho óptico igual a 1,0 cm.

3.5.2 Espectrofotometria do infravermelho (IV)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos utilizando-se o espectrofotômetro SHIMADZU, com transformada de Fourier, modelo IR Prestige-21, para registro dos dados na região entre $(4000 - 400 \text{ cm}^{-1})$. Foram empregadas pastilhas de KBr para a aquisição destes espectros.

3.5.3 Espectrofotometria Raman

Foi utilizado espectrômetro de Raman, modelo T64000 da Scientific HORIBA, com detector CCD resfriada em N₂ líquido com resolução de 2 cm⁻¹. O parâmetro de aquisição foram obtidos na região fundamental ou 1ª ordem (1000 – 1800 cm⁻¹). A **equação 9** foi usada para calcular e obter informações relativas sobre o tamanho do cristal planar microcristalino [80].

$$L_a = 4,4 \text{ nm} \times \frac{I_D}{I_G} \quad (9)$$

3.5.4 Difractometria de raios x (DRX)

A difratometria de raio x foi utilizada para caracterização física de todos os materiais (suportes e catalisadores) sintetizados. Foi usado o equipamento da marca Rigaku Rotaflex®, modelo Ru200B, operando com 40 kV/40 mA de potência, fonte de Cu: λ. Kα = 1,5406 Å, no intervalo 10 a 90° (2θ) com uma velocidade de varredura de 1° min⁻¹. Os materiais sintetizados foram espalhados sobre o porta amostra para obter um filme espesso.

Os tamanhos médios de cristalitos foram determinados a partir da equação de Scherrer, **Equação 10** [81]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (10)$$

onde, **D** é o tamanho médio de cristalito em Å, **k** é um coeficiente que depende da forma da partícula (**k** = 0,9 partículas esféricas), **λ** é o comprimento de onda do raio x usado (Cu, **λ** = 1,5406 Å), β é a largura à meia altura do pico de difração medido em radianos, e θ é o ângulo na posição do máximo do pico.

3.5.5 Espectroscopia de energia dispersiva de raio x (EDX)

As composições dos catalisadores comerciais e recém-preparados foram determinadas por EDX em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 200), com detetor de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (*Atmosphere Thin Window*), de resolução de 133 eV à 5,9 keV, acoplado a um Microscópio Eletrônico ZEISS LEO 440 (Cambridge, England). Utilizou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, *dead time* de 30%, corrente de 2,82 A e I probe de 950 pA.

3.5.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As micrografias das partículas foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão (JEOL 2100) de 200 kV sendo estas usadas para examinar a morfologia das amostras. Para isto, os materiais de interesse foram dispersos em álcool isopropílico e secos por 24 horas em um dessecador à vácuo e após isto depositados em uma grade de cobre 400 mesh.

3.5.7 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-x (XPS)

Os resultados para os catalisadores selecionados foram obtidos em um equipamento de espectroscopia de fotoelétrons excitado por raio x (XPS) utilizando um sistema K-alfa de raio x (Thermo Scientific), equipado com um analisador hemisférico 180° e um detector 128 canais com monocromador. Passos de energia de 1 e 0,1 eV foram usados para os espectros de inspeção (survey) e de alta resolução, respectivamente. As linhas de base dos envelopes foram determinados pelo método de Shirley [82] e cada pico foi simulado usando os perfis de combinação Gauss-Lorentz (GL30). Os espectros foram normalizados utilizando o carbono como referência (284,8 eV). As análises foram realizadas no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), para os materiais S30WC/C, WC(30)-FeN_x/C(700) e WC(30)-FeN_x/C(800). Todas as outras análises foram obtidos no Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos no Instituto de Física de São Carlos - USP no (IFSC)/USP.

3.5.8 Medidas eletroquímicas

Para a caracterização eletroquímica dos materiais preparados foram utilizadas as técnicas de voltametria cíclica (VC), voltametria de varredura linear no estado estacionário em eletrodo de disco-anel rotatório (EDAR). A atividade eletrocatalítica foi avaliada em uma célula eletroquímica de três eletrodos utilizando um bipotenciostato (AUTOLAB - PGSTAT 30) e um sistema rotatório da Pine Instrumentação. Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), o eletrólito utilizado para preparar a referência está de acordo com o eletrólito da célula eletroquímica. Assim, em eletrólito ácido, o eletrodo de referência foi preparado com H_2SO_4 e em eletrólito alcalino preparado com NaOH . Como contra-eletrodo foi utilizado uma placa de ouro de 2 cm^2 de área. O eletrodo de disco-anel rotatório (Pine Instrumentação, AFE6R1AU, eletrodo N°15256), utilizado para deposição do material catalítico continha um disco de carbono vítreo e um anel de ouro. Os eletrólitos utilizados nas medidas eletroquímicas foram uma solução de H_2SO_4 $0,50\text{ mol L}^{-1}$ e uma solução de NaOH $0,10\text{ mol L}^{-1}$, saturadas com O_2 ou Ar (ambos de altíssima pureza 99,999%, White Martins) de acordo com cada experimento. A temperatura foi mantida a $25 \pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$ por um fluxo de água ao longo da jaqueta da célula eletroquímica, cuja temperatura foi controlada com um termostato da marca Cole-Parmer.

As voltametrias cíclicas com o eletrólito saturado com argônio foram realizadas para a caracterização de processos Faradaicos e não-Faradaicos relacionados a característica específica da composição química superficial dos catalisadores. Para os estudos da atividade catalítica dos diferentes catalisadores frente a reação de redução do oxigênio (RRO), o eletrólito foi saturado com oxigênio puro (99,999%, White Martins) e a velocidade de varredura do potencial do eletrodo de trabalho utilizada foram de 1 até 20 mV s^{-1} (em passos de 20 e 30 mV com um tempo de espera de 30 s em cada passo). O potencial do anel de ouro do EDAR foi mantido em 1,5 V vs ERH para a determinação da quantidade de peróxido de hidrogênio produzido no catalisador presente no disco do EDAR.

O número de elétrons transferidos pela molécula de O_2 foi obtido pelas medições do eletrodo de disco-anel rotatório (EDAR). Para a avaliação quantitativa,

o número de elétrons transferidos, bem como a porcentagem de H_2O_2 produzida durante a RRO foram usadas as **Equações (11) e (12)**, respectivamente [4]:

$$n = \frac{|4i_{lim}|}{|i_{lim}| + \left(\frac{i_R}{N}\right)} \quad (11)$$

$$\% H_2O_2 = 100 \left(\frac{\frac{2i_R}{N}}{|i_{lim}| + \frac{i_R}{N}} \right) \quad (12)$$

onde i_{lim} , i_R e N são, respectivamente, as correntes de disco, anel e a eficiência de coleta ($N= 0,36$) [63].

Os testes de estabilidade foram conduzidos como descrito na referência [83]. A princípio o sistema foi saturado com O_2 por 30 min para obtenção da primeira curva de polarização na faixa de potencial de 0,1 – 1,0 V (vs ERH) com velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} (materiais com suportes de tungstênio) e 5 mV s^{-1} (para os materiais com suportes de carbonos) com velocidade de rotação de 400 rpm. Logo após o sistema foi desaerado com Ar e submetido a 5 mil ciclos com janela entre 0,6 - 1,0 V (vs. ERH), a velocidade de varredura $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. As cargas de catalisador usadas foram de $2,0 \text{ mg}_{cat} \text{ cm}^{-2}_{disco}$ (para materiais com tungstênio) ou $0,95 \text{ mg}_{cat} \text{ cm}^{-2}_{disco}$ (materiais com carbonos). Ao término destes ciclos voltamétricos foi obtida uma nova curva de polarização nas mesmas condições iniciais.

3.5.9 Preparação do Eletrodo de Trabalho

Para compor o eletrodo de trabalho depositaram-se várias camadas dos materiais em um disco de carbono vítreo com 5,0 mm de diâmetro (com área de $0,196 \text{ cm}^2$). A suspensão do catalisador a ser depositada no eletrodo foi efetuada da seguinte forma: 13,0 mg do material (suporte ou catalisador) foram adicionados 2,0 mL de álcool isopropílico ($\geq 99\%$, sigma-Aldrich) e 30 μL de solução de Nafion 5% baixo massa molecular, DuPont (Sigma-Aldrich), colocados no ultrassom por 1 h até a homogeneização [84]. O volume desta suspensão usada na deposição variou de 3 μL até 60 μL , para a obtenção de cargas de catalisador que variaram de $0,100 \text{ mg}_{cat} \text{ cm}^{-2}_{disco}$ até $2,00 \text{ mg}_{cat} \text{ cm}^{-2}_{disco}$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão serão apresentados separadamente para os três grupos de eletrocatalisadores para maior facilidade de descrição dos fenômenos observados.

4.1 Eletrocatalisadores Híbridos preparados com Carbetos de Tungstênio (WC/C)

4.1.1 Caracterização física

4.1.1.1 Análise de espectroscopia de UV-Vis do íon complexo

O espectro eletrônico na região do ultravioleta e do visível do cátion complexo $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}$ é apresentado na **Figura 9**. Nota-se que o íon complexo apresenta uma transição bem definida na região do visível, a qual é caracterizada como um processo de transferência de carga metal/ligante ou (M)/(L). Estes parâmetros espectrais estão evidenciados por um máximo em λ_{max} de 593 nm, um ombro (λ_{sh}) em 532 nm e absortividade molar (ϵ) de $1,14 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, em concordância com a literatura [78]. Este resultado confirma a obtenção inequívoca do complexo $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}$ desejado.

Figura 9: Espectros eletrônicos em solução hidroalcoólica do cátion complexo: $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}$ com concentração de $6,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: RÉGO, U. A. 2018, Suppl. p. 2.

4.1.1.2 Análises por difração de raios x (DRX)

Os padrões de difração de raios x (DRX) dos catalisadores sintetizados e o do padrão de carbeto de tungstênio (PDF# N° 89-2727) são mostrados nas **Figuras 10a-b**, onde os resultados sugerem fortemente a formação da estrutura WC nos materiais sintetizados [33,68]. Vale ressaltar que o pico em cerca de 25° corresponde à linha (002) de difração de estruturas de carbonos turbostráticos (isto é, negro de carbono) [85–87], com a intensidade diminuindo na ordem WC(20)/C < WC(30)/C < WC(40)/C, de acordo com o aumento da proporção de carbeto de tungstênio para carbono (**Tabela 6**).

Figura 10: (a) Padrões de difração de raios x (DRX) de carbonetos de tungstênio sintetizados, WC(20)/C, WC(30)/C e WC(40)/C juntamente com o padrão de DRX do WC (PDF# N° 89-2727); (b) Padrões de difração de raios x de catalisadores WC(20)-FeN_x/C(700), WC(20)-FeN_x/C(800), WC(30)-FeN_x/C(700), WC(30)-FeN_x/C(800), WC(40)-FeN_x/C(700) e WC(40)-FeN_x/C(800), juntamente com o padrão de DRX do ferberite (FeWO₄: PDF# N° 46-1446) e WC (PDF# N° 89-2727);

Fonte: RÊGO, U. A. 2018, p. 224.

Estes carbetos de tungstênio foram utilizados como materiais de partida para as sínteses de eletrocatalisadores híbridos [54,88,89], e para a incorporação direcionada de estruturas de FeN_x/C e N/C, que também são conhecidas por serem adequadamente ativas para a redução de oxigênio em uma gama de valores de pH [24,84,90–93]. Os padrões de difração (DRX) dos catalisadores híbridos sintetizados

(WC-FeN_x) são apresentados na **Figura 10b**, juntamente com os padrões para o carbeto de tungstênio (WC, PDF# N° 89-2727) e ferberite (FeWO₄, PDF# N° 46.1446) [94]. O último foi incluído neste gráfico porque a sua presença foi identificada em alguns dos eletrocatalisadores, como evidenciado pelas linhas coincidentes nos difratogramas. Os padrões DRX mostrados na **Figura 10b** indicam que o eletrocatalisador WC(30)-FeN_x/C(700) contém a menor quantidade de FeWO₄. Os tamanhos de cristalitos de WC calculados a partir de dados DRX usando a equação de Scherrer [81], são bastante próximos de 10-20 nm, conforme pode ser observado pelos resultados reunidos na **Tabela 5**.

Tabela 5: Tamanhos de cristalino de catalisadores sintetizados obtidos a partir de dados DRX empregando a equação de Scherrer.

Catalisadores	Espécies Analisadas			
	WC (nm)			FeWO ₄ (nm)
	31,5° (2θ)	35,8° (2θ)	48,3° (2θ)	30,4° (2θ)
WC(20)-FeN _x /C(700)	18	26	14	51
WC(20)-FeN _x /C(800)	17	23	15	45
WC(30)-FeN _x /C(700)	16	11	11	37
WC(30)-FeN _x /C(800)	18	11	12	43
WC(40)-FeN _x /C(700)	19	11	14	39
WC(40)-FeN _x /C(800)	21	12	14	50

Fonte: RÉGO, U. A. 2018, Suppl. p. 10.

4.1.1.3 Análise por energia dispersiva de raios x (EDX)

A composição química dos catalisadores foi primeiramente analisada por EDX e os resultados são listados na **Tabela 6**. Verifica-se por estes resultados que os catalisadores apresentaram teores de tungstênio que aumentam na ordem: WC(20)/C < WC(30)/C < WC(40)/C, de acordo com o aumento da proporção esperada de carbeto de tungstênio para carbono. No entanto, as correspondentes proporções finais são inferiores às nominais, indicando conforme mencionado anteriormente, sublimação parcial de WO₃ durante o tratamento térmico. Já o teor de ferro resultou próximo ao nominal.

Tabela 6: Análise elementar obtida a partir de espectroscopia de energia dispersiva de raio x (EDX) de eletrocatalisadores sintetizados.

Catalisadores	Nominal*			Sintetizado		
	W (%)	C (%)	Fe (%)	W (%)	C (%)	Fe (%)
WC(20)/C	20	80	-	15	85	-
WC(30)/C	30	70	-	18	82	-
WC(40)/C	40	60	-	27	73	-
WC(20)-FeN_x/C(700)	20	75	5	15	81	4
WC(20)-FeN_x/C(800)	20	75	5	16	80	4
WC(30)-FeN_x/C(700)	30	65	5	25	71	4
WC(30)-FeN_x/C(800)	30	65	5	28	67	5
WC(40)-FeN_x/C(700)	40	55	5	28	68	4
WC(40)-FeN_x/C(800)	40	55	5	30	66	4

Fonte: RÊGO, U. A. 2018, Suppl. p. 9.

4.1.1.4 Análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As **Figuras 11a-b** apresentam imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos eletrocatalisadores ativos para a RRO dentro desta categoria, juntamente com o respectivo espectro de EDX usado para análise composicional como gráfico de inserção. Os resultados indicam claramente que as partículas de carbono e WC não podem ser distinguidas umas das outras, e que eles provavelmente não apresentam tamanhos muito distantes. Isto está de acordo com os valores de tamanhos de cristalitos (**Tabela 5**), próximo de 10-20 nm, o que é confirmado pelos tamanhos médios de partículas (20-30 nm) ilustrados no histograma da **Figura 11c-d**. Este último intervalo é semelhante ao tamanho médio das partículas primárias do negro de carbono aqui utilizado (Vulcan XC-72) [95].

Figura 11: (a) imagem da MET de WC(30)/C com análise elementar como inserção; e (b) imagem da MET de WC(30)-FeN_x/C(700) com análise elementar como inserção. Histograma da distribuição do tamanho de partícula dos catalisadores: (c) WC(30)/C e (d) WC(30)-FeN_x/C(700).

Fonte: RÊGO, U. A. 2018, p. 224.

4.1.1.5 Análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x (XPS)

Análises elementares da superfície das partículas dos materiais sintetizados WC(30)/C e WC(30)-FeN_x/C foram realizadas usando espectroscopia fotoeletrônica de raios x (XPS). Os resultados obtidos são fornecidos na **Tabela 7**. A comparação dos dados XPS e EDX (**Tabela 6**) foi utilizada para obter informações sobre as composições químicas superficiais e internas das partículas desses catalisadores. Em comparação com os resultados de EDX (**Tabela 6**), os dados XPS dados na **Tabela 7** indicam a presença de quantidades muito menores de tungstênio e ferro na superfície das nanopartículas, sugerindo que proporções muito maiores desses

metais de transição estão localizadas nos núcleos das partículas. Esta comparação foi realizada apenas para os catalisadores mais ativos para a reação de redução de oxigênio, WC(30)/C e WC(30)-FeN_x/C (ver adiante), observando-se que este último apresentou menor quantidade de FeWO₄ (**Figura 10b**) [90].

Deconvoluções dos picos do XPS para tungstênio, ferro e nitrogênio forneceram informações adicionais sobre a química dos catalisadores sintetizados (**Figuras 12 e 13**). Verifica-se que no catalisador WC(30)/C o tungstênio está predominantemente presente como WC, e que contém uma quantidade muito reduzida de WO_x [54,60,96–98]. A presença preponderante de WC é um fator positivo, pois este carbeto é mais estável do que a fase W₂C em eletrólitos em uma ampla faixa de valores de pH [99,100]. No entanto, durante a incorporação de FeN_x/C e N/C nas estruturas, uma quantidade significativa de tungstênio na superfície das partículas é oxidado para WO₃ a partir da forma original WC (**Tabela 7 e Figuras 13a-b**). Deve notar-se que o WO₃ é em grande parte inativo para o RRO em ambos eletrólitos ácidos e alcalinos, e que também este óxido se dissolve no último [101–103].

A **Figura 12e** mostra o espectro de alta resolução do XPS para o N 1s do eletrocatalisador WC(30)-FeN_x/C deconvoluído nas diferentes bandas correspondentes ao nitrogênio piridínico, pirrólico, grafítico e óxidos nitrogênio (óxidos-N) [34,91,104–107]. Essas espécies de nitrogênio levam a diferentes ambientes químicos e eletrônicos dos átomos de carbono vizinhos, resultando em diferentes atividades eletrocatalíticas, sendo que a presença de nitrogênios piridínico e grafítico tem sido considerada essencial para melhorar a capacidade do material carbônico para catalisar a reação de redução de oxigênio. Por exemplo, em trabalhos recentes, Guo et al. descobriu que, em um meio ácido, o nitrogênio piridínico é o sítio ativo para RRO, em vez de nitrogênio grafítico [108], enquanto que em meio alcalino, a atividade catalítica está na ordem N-piridínico > N-pirrólico > óxidos-N [109].

Figura 12: Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x (XPS) para WC(30)/C (a): espectro de varredura; (b) espectro de alta resolução do W 4f com picos deconvoluídos para WC, WO₂ e WO₃. Para WC(30)-FeN_x/C(700): (c) espectro de varredura; (d) espectro de alta resolução do W 4f com picos deconvoluídos para WC, WO₃ e WS₂; (e) espectro de alta resolução para N 1s com os picos deconvoluído em espécies de nitrogênio piridínico, grafítico / quaternário e óxidos; (f) espectro de alta resolução Fe 2p com picos deconvoluídos em espécies Fe²⁺ e Fe³⁺. Para WC(30)-FeN_x/C(800): (g) espectro de varredura; (h) espectro de alta resolução do W 4f com picos deconvoluídos para WC, WO₃ e WS₂; (i) espectro de alta resolução para N 1s com os picos deconvoluídos em espécies de nitrogênio piridínico, grafítico / quaternário e óxidos; (j) espectro de alta resolução para Fe 2p com picos deconvoluídos em espécies Fe²⁺ e Fe³⁺.

Fonte: RÊGO, U. A. 2018, p. 225.

Em geral, tem sido observado que os nitrogênios piridínico e pirrólico reduzem o oxigênio envolvendo quatro elétrons por molécula de O₂ gerando água, entretanto, o nitrogênio grafitico e óxido-N reduzem o oxigênio a peróxido de hidrogênio [109,110], portanto, envolvendo 2e⁻/O₂. A deconvolução dos picos de N 1s na **Figura 12e** resultou em distribuições percentuais de 43%, 5%, 41% e 11% para as

espécies de nitrogênio piridínico, pirrólico, grafítico e óxido-N, respectivamente, no catalisador WC(30)-FeN_x/C pirolisado a 700 °C. Esta distribuição diferiu ligeiramente daquela para o catalisador pirolisado a 800 °C (**Tabela 7 e Figura 13c**).

Tabela 7: C 1s, W 4f, N 1s, Fe 2p e O 1s energias de ligação (eV) e composição atômica (%) de WC/C, WC (30)-FeN_x/C(700) e WC(30)-FeN_x/C(800) catalisadores determinados por análises XPS.

	Composição atômica do Survey do XPS					
	C 1s	O 1s	W 4f	N 1s	Fe 2p	
WC(30)/C	98,8%	0,9%	0,3%	-	-	
WC(30)-FeN _x /C(700)	92,1%	4,6%	0,5%	2,6%	0,4%	
WC(30)-FeN _x /C(800)	93,1%	3,6%	0,5%	2,1%	0,8%	
	Dados de varredura de alta resolução do XPS					
	WC	WC	WO ₂	WO ₂	WO ₃	WO ₃
	(W ⁴⁺ 4f _{7/2})	(W ⁴⁺ 4f _{5/2})	(W ⁴⁺ 4f _{7/2})	(W ⁴⁺ 4f _{5/2})	(W ⁶⁺ 4f _{7/2})	(W ⁶⁺ 4f _{5/2})
WC(30)/C	44% (32,2 eV)	42% (34,3 eV)	3% (35,0 eV)	4% (37,0 eV)	3% (35,9 eV)	4% (38,3 eV)
	WC	WC	WS ₂	WS ₂	WO ₃	WO ₃
	(W ⁴⁺ 4f _{7/2})	(W ⁴⁺ 4f _{5/2})	(W ⁴⁺ 4f _{7/2})	(W ⁴⁺ 4f _{7/2})	(W ⁶⁺ 4f _{7/2})	(W ⁶⁺ 4f _{5/2})
WC(30)-FeN _x /C(700)	8% (32,2 eV)	9% (34,3 eV)	3% (33,2 eV)	2% (35,4 eV)	40% (35,8 eV)	38% (37,9 eV)
WC(30)-FeN _x /C(800)	3% (32,2 eV)	5% (34,3 eV)	1% (33,2 eV)	2% (35,4 eV)	43% (35,9 eV)	46% (38,1 eV)
	Piridínico	Pirrólico	Grafítico	Óxido-N		
	(N 1s)	(N 1s)	(N 1s)	(N 1s)		
WC(30)-FeN _x /C(700)	43% (398,9 eV)	5% (400,3 eV)	41% (400,9 eV)	11% (402,3 eV)		
WC(30)-FeN _x /C(800)	37% (398,9 eV)	4% (400,3 eV)	49% (400,9 eV)	10% (402,3 eV)		
	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺		
	(2p _{3/2})	(2p _{3/2})	Satelite	Satelite		
WC(30)-FeN _x /C(700)	28% (710,1 eV)	72% (711,9 eV)	(715,3 eV)	(718,1 eV)		
WC(30)-FeN _x /C(800)	26% (710,5 eV)	74% (711,8 eV)	(715,2 eV)	(718,2 eV)		

Fonte: RÉGO, U. A. 2018, p. 225.

Conforme relatado anteriormente [109], esta informação é importante para interpretar a atividade frente a RRO desses electrocatalisadores, uma vez que diferentes porcentagens de espécies de nitrogênio piridínico e grafítico nos materiais pirolisados a diferentes temperaturas levam a diferentes atividades catalíticas da RRO a diferentes pHs (ver Seção 4.1.2.2).

Figura 13: Comparação dos espectros de XPS para a região W 4f: (a) catalisadores WC(30)/C e WC(30)-FeN_x/C(700); (b) catalisadores WC(30)-FeN_x/C(700) e WC(30)-FeN_x/C(800). Para o espectro na região N 1s: (c) catalisadores WC(30)-FeN_x/C(700) e WC(30)-FeN_x/C(800) normalizados para a energia de emissão de C 1s.

Fonte: RÊGO, U. A. 2018, Supl. p. 4.

Estudos recentes das espécies de FeN_x/C ativas para a RRO evidenciaram que, em meios ácidos, o sítio do tipo FeN₄/C é o mais ativo [90,92,111,112] e que os sítios da família FeN_x/C são muito mais ativos do que aqueles da família N/C livres

de metal em meio ácido [91,92]. No entanto, em um artigo recente, Malko et al., [92], mostraram que ambos os sítios ativos da RRO coexistem em nanoestruturas pirolisadas de Fe/N/C, com os resultados da análise eletroquímica sugerindo fortemente que a família de sítios ativos livres de metal (N/C) pode ser a única responsável pela atividade catalítica da RRO nas nanoestruturas de Fe/N/C pirolisadas em meio alcalino ($\text{pH} > \sim 10$). Portanto, aqui, os picos de XPS para o ferro no eletrocatalisador WC(30)-FeN_x/C **Figura 2f** foram deconvoluídos em diferentes faixas de energia. Os picos em cerca de 710,1 eV e 711,9 eV, provavelmente refletem a presença de Fe²⁺ e Fe³⁺ na superfície, respectivamente [113–116]. Conforme relatado por Zhou et al. [117] para um catalisador à base de óxido de ferro, os picos em 715,3 eV e 718,1 eV correspondem a picos satélites de Fe²⁺ e Fe³⁺, respectivamente. As quantidades totais de ferro foram 0,4% no catalisador WC(30)-FeN_x/C(700) e 0,8% no catalisador WC(30)-FeN_x/C(800), indicando que as porcentagens de espécies Fe²⁺ e Fe³⁺ são relativamente pequenas, mas semelhante em ambos os materiais, ver **Tabela 7**. Mesmo assim, o último eletrocatalisador exibiu mais ferro na superfície do que o primeiro, bem como uma menor quantidade de nitrogênio (2,1%), em comparação com o material pirolisado a 700 °C (2,6%).

4.1.2 Caracterização eletroquímica

4.1.2.1 Atividades dos carbetos de tungstênio - WC(x)/C para a RRO

Vale inicialmente ressaltar que a maioria dos carbetos metálicos, incluindo o WC, têm sido investigados principalmente para a reação de oxidação do hidrogênio e a para a reação de redução de oxigênio em células de combustível com eletrólitos ácidos. Apesar de o meio alcalino apresentar vantagem intrínseca na cinética RRO, estudos eletrocatalíticos limitados têm sido conduzidos em solução alcalina [118]. Por outro lado, WC tem sido amplamente investigado como um promotor de atividade de metais nobres para a reação de redução de oxigênio, especialmente em meios ácidos [72]. No entanto, pouca atenção tem sido dada a RRO no próprio carbeto de tungstênio em termos de mecanismo de reação e sua influência sobre a reação geral de redução de oxigênio, por exemplo, em Pt/WC, o que neste trabalho é discutido na **seção 4.1.2.1** deste trabalho. Além disso, a compreensão das origens

da atividade catalítica frente a RRO de carbeto de tungstênio preparado com fontes de nitrogênio, em termos de seus centros ativos, não está bem estabelecida ou não é discutida na literatura [68,119,120]. No entanto, isso seria importante ser entendido de modo que seja possível projetar racionalmente a formação de sítios ativos específicos mais ativos para a RRO, o que é uma questão discutida na **seção 4.1.2.2**.

As curvas da **Figura 14a** se referem às respostas eletroquímicas dos carbetos de tungstênio em eletrólito suporte de ácido sulfúrico aquoso saturado com argônio ou oxigênio. Na ausência de oxigênio a respostas da voltametria cíclica (**inserção na Fig. 14a, abaixo**), indicam a ausência de características redox do nanomaterial WC/C na faixa de potencial considerada, enquanto que a adição de O₂ conduziu claramente ao aparecimento de correntes de redução de oxigênio. O limite superior de potencial foi limitado a 0,8 V, a fim de minimizar a oxidação de WC [99,100].

Figura 14 - Caracterização eletroquímica de WC(20)/C, WC(30)/C e WC(40)/C em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ em duas cargas de massa no disco: 0,1 mg_{cat} cm⁻²disco e 1,0 mg_{cat} cm⁻²disco: (a) correntes de disco/anel para carga de catalisador de disco de 1 mg_{cat} cm⁻²disco; inserção, topo: resultados correspondentes para disco de 0,1 mg_{cat} cm⁻²disco; inserção para baixo: voltamograma cíclico para WC(30)/C (disco de 1,0 mg_{cat} cm⁻²disco), $\nu = 20$ mV s⁻¹; (b) porcentagem de peróxido de hidrogênio detectado no anel para o catalisador WC(30)/C em ambas as cargas de catalisadores baixa e elevadas. Experimentos EDAR realizados a uma velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹; Velocidade de rotação 400 rpm, N = 0,36, T = 25,0 ± 0,1 °C.

Fonte: RÊGO, U. A. 2018, p. 226.

As atividades eletrocatalíticas dos nanomateriais de WC(x)/C em relação à reação de redução de oxigênio são ilustradas na **Figura 14a** por meio das curvas de polarização obtidas através da técnica de disco rotatório a 400 rpm para o disco contendo $1,0 \text{ mg}_{\text{cat}} \text{ cm}^{-2}$ de catalisador (a inserção mostra os resultados correspondentes para uma carga de $0,1 \text{ mg}_{\text{cat}} \text{ cm}^{-2}$ camada de catalisador). Os resultados indicam que WC(30)/C apresenta atividade catalítica superior em comparação ao WC(20)/C e WC(40)/C, como evidenciado pelas maiores correntes nos discos contendo a mesma carga de catalisador. A **Figura 14b** mostra o efeito da carga de WC(30)/C no disco sobre evolução de peróxido de hidrogênio do eletrodo. Com baixa carga de catalisador, a porcentagem de peróxido atingindo o anel indica que 100% da reação de redução de oxigênio nesta camada ocorre de acordo com a via de peróxido.

No entanto, em maior carga de catalisador, a porcentagem de peróxido é drasticamente reduzida, como observado em meio ácido para todos os carbetos de tungstênio investigados neste trabalho. É interessante notar que um aumento de dez vezes na carga do catalisador, de $0,1 \text{ mg}_{\text{cat}} \text{ cm}^{-2}_{\text{disco}}$ para $1,0 \text{ mg}_{\text{cat}} \text{ cm}^{-2}_{\text{disco}}$ (inserção observada na **Figura 14a**) leva a um aumento de dez vezes na densidade de corrente em cerca de 0,1 V vs ERH, de $\sim 0,15 \text{ mA cm}^{-2}_{\text{disco}}$ para $\sim 1,5 \text{ mA cm}^{-2}_{\text{disco}}$, como é evidenciado para o catalisador S30WC/C. A primeira vista, essa proporcionalidade entre carga de catalisador e densidade de corrente poderia ser relacionada à maior superfície ativa resultante de uma maior carga de catalisador, porém, os resultados mostrados na **Fig. 14b** sugerem fortemente que a redução de oxigênio nos carbetos de tungstênio segue a via de peróxido, conforme confirmado pela corrente do anel para o eletrodo da camada de catalisador mais fina. No caso do eletrodo com camada mais espessa ($1 \text{ mg}_{\text{cat}} \text{ cm}^{-2}_{\text{disco}}$), uma fração significativa do peróxido de hidrogênio produzido sofre decomposição, o que implica que o número total de elétrons envolvidos na RRO depende da espessura da camada de catalisador (**Figura 14b**) [22]. Esta observação evidencia que parte dos centros catalíticos no eletrodo espesso atua na redução do peróxido de hidrogênio.

Os dados na **Figura 14** e a discussão antecedente contribui de forma importante para a compreensão da cinética da RRO em WC [121]. Sugere-se aqui que esta reação ocorre através da via por dois elétrons, eventualmente seguida por uma reação de decomposição do peróxido de hidrogênio formado, dependendo da espessura da camada catalítica. Além disso, os resultados sugerem que nos

potenciais de operação de um cátodo em célula de combustível, que se situam em aproximadamente 0,7 V - 0,8 V vs. ERH, a redução de oxigênio em catalisadores Pt/WC-C ocorre em sítios ativos de WC produzindo H_2O_2 , ao contrário do que ocorre nos sítios de Pt onde a reação leva majoritariamente à produção de H_2O .

4.1.2.2 *WC(x)-FeN_x/C: impacto da carga e da temperatura de pirólise na atividade sobre a RRO*

Os dados mostrados na **Figura 15** comparam as atividades catalíticas dos catalisadores WC(x)-FeN_x/C para a reação de redução do oxigênio em eletrólito de ácido sulfúrico H_2SO_4 . Os catalisadores apresentam várias percentagens nominais de WC/C (WC(20)/C, WC(30)/C e WC(40)/C) que foram pirolizados em duas temperaturas (700 e 800 °C) de forma a gerar sítios ativos N-W, N-C e Fe-N_x/C [122] nas estruturas WC/C. As curvas da **Figura 15a** mostram as correntes do disco e do anel para os três catalisadores mais ativos para a RRO, preparados em diferentes temperaturas de pirólise. As correntes de oxidação do peróxido de hidrogênio no anel evidenciam dois picos de oxidação, enquanto que para o catalisador mais ativo WC(30)-FeN_x/C(700), as correntes da RRO no disco começaram a aproximar-se da corrente limite em $E < 0,4$ V, para a redução do oxigênio em meio aquoso. A inserção na **Figura 15a** mostra as percentagens de peróxido de hidrogênio produzido a partir da redução de oxigênio nos catalisadores WC-FeN_x/C mais ativos. Resultados semelhantes podem ser vistos a partir da comparação destes dados com os da **Figura 14b** para a mesma carga dos catalisadores WC/C ($1,0 \text{ mg}_{\text{cat}} \text{ cm}^{-2}_{\text{disco}}$). No entanto, no primeiro caso, apareceu um pico de oxidação do H_2O_2 em cerca de 0,2 V vs ERH (inserção da **Figura 15a**), que não foi observado nos dados da (**Figura 14b**) nem para outros catalisadores de Metal-N_x/C reportados na literatura [22,30,31,90,92]. Estes resultados sugerem a coexistência de diferentes sítios ativos nos catalisadores de carbeto de tungstênio modificados com nitrogênio e ferro aqui estudados.

Os resultados para todos os materiais WC(x)-FeN_x/C pirolizados a 700 e 800 °C são mostrados nas **Figuras 15b-c**. Tendências semelhantes podem ser vistas para todos os catalisadores, com uma maior massa de catalisador no disco resultando em uma menor quantidade de peróxido de hidrogênio detectado no anel, como também observado na **Figura 14b**.

Figura 15: Caracterização eletroquímica dos WC(x)-FeN_x/C(y) em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ com carga de massa no disco de 0,1 mg_{cat} cm⁻²disco e 1,0 mg_{cat} cm⁻²disco: (a) resposta da polarização da RRO dos eletrocatalisadores mais ativos, considerando o teor de carbeto de tungstênio e temperatura de pirólise; (b) resposta da polarização da RRO dos catalisadores WC(x)-FeN_x/C(700); (c) resposta da polarização da RRO dos catalisadores WC(x)-FeN_x/C(800). Experimentos EDAR realizados uma velocidade de varredura 1 mV s⁻¹; Velocidade de 400 rpm, N = 0,36, T = 25,0 ± 01 °C.

Fonte: RÊGO, U. A. 2018, p. 227.

No entanto, em contraste com os dados para os catalisadores de WC/C (**Figura 14**), os resultados da **Figura 15** indicam que um aumento de dez vezes no carregamento dos catalisadores contendo FeN_x/C leva a um aumento de pouco mais de duas vezes nas densidades de corrente limite da RRO, medidas em 0,1 V vs ERH (**Figuras 15b-d**). Isso sugere que um processo de redução adicional contribui para a corrente de redução global medida nas camadas de eletrodos mais espessas. Este resultado contrasta com os obtidos para catalisadores puros de WC (**seção**

4.1.2.1), onde não foram observadas outras reações de redução, além da principal que leva a redução de oxigênio a peróxido de hidrogênio. Este contraste entre os catalisadores WC-FeN_x/C e WC/C sugere que sítios ativos adicionais estão presentes nos nanomateriais de carbetos de tungstênio modificados com ferro-nitrogênio, que facilitariam a redução do peróxido de hidrogênio para a água e que provavelmente seriam do tipo FeN_x, dado que o WC aparentemente não é ativo para esta reação (**seção 4.1.2.1**) e que as porções N/C seriam protonadas e inativas em meio ácido [92,123].

Em um trabalho recente onde era possível atingir altas taxas de transporte de massa (modo de célula de combustível) e empregando um modelo eletrocinético, Lopes et al. [22] sugeriram que a RRO nos catalisadores de Metal-N_x/C pode ocorrer de acordo com um mecanismo de redução por 2e⁻ produzindo H₂O₂ em potenciais mais positivos do que aproximadamente ~ 0,750 V vs ERH, porém, o peróxido é subsequentemente reduzido a água em potenciais mais baixos. Nos sítios ativos FeN_x/C, como apontado por Choi et al. [123], a extensão da segunda reação de redução é influenciada pela eficácia do transporte de massa do H₂O₂ para longe do eletrodo, fato que depende da espessura da camada de catalisador (**como na Figura 15**) e do potencial do eletrodo. Os resultados ilustrados nas **Figuras 15b-c** indicam que, para os catalisadores híbridos aqui considerados, o oxigênio é primeiramente reduzido a peróxido de hidrogênio em altos potenciais nos locais WC e FeN_x. No entanto, a taxa de redução do peróxido aumenta mais quando o potencial do eletrodo se aproxima do potencial padrão de redução de H₂O₂ até H₂O [22,123], tal que a porcentagem de peróxido formado em camadas espessas de catalisador diminuem para valores menores que 10%, como observado na **Figura 15**.

Assim, os presentes resultados sugerem que a reação de redução global do oxigênio no catalisador WC-FeN_x/C procede de acordo com o mecanismo de redução 2e⁻ + 2e⁻ [22]. Esse processo primeiro envolve a redução do oxigênio até peróxido de hidrogênio em ambos os sítios ativos para RRO, ou seja, WC e FeN_x. A segunda reação deve envolver redução subsequente do peróxido de hidrogênio para a água em sítios de FeN_x (N/C seria protonado e inativo em ácido [30,123]) ou poderia ocorrer a sua desproporcionamento para produzir água e oxigênio que novamente pode ser reduzido ao peróxido de hidrogênio e o ciclo se repete. No entanto, considerando as tendências nas porcentagens de peróxido de hidrogênio

em função do potencial do eletrodo (**Figuras 15**), sugere-se que a desproporção química é menos importante do que a redução direta do H_2O_2 para a água.

Maiores atividades catalíticas para RRO (maiores potenciais de início da reação) foram observadas para os materiais preparados usando a maior temperatura de pirólise (**Figuras 15b-c**), especificamente para $\text{WC}(20)\text{-FeN}_x/\text{C}$ e $\text{WC}(40)\text{-FeN}_x/\text{C}$. Houve também uma menor quantidade de peróxido de hidrogênio detectada no anel do EDAR, como claramente observado para a carga de catalisador de $0,1 \text{ mg}_{\text{cat}} \text{ cm}^{-2}_{\text{disco}}$. No entanto, essa tendência não foi seguida no caso do catalisador $\text{WC}(30)\text{-FeN}_x/\text{C}$, para o qual a pirólise a 700°C resultou em um material com atividade para a RRO ligeiramente maior, em comparação com aquele produzido por pirólise a 800°C (**Figuras 15b-c**). A análise das composições elementares desses materiais (**Tabelas 6 e 7**) revelou diferenças nos conteúdos de tungstênio, nitrogênio e ferro. Assim observou-se que o catalisador $\text{WC}(30)\text{-FeN}_x/\text{C}(800)$ contém menores teores de WC e nitrogênio, embora apresente uma maior concentração de ferro em comparação com o material $\text{WC}(30)\text{-FeN}_x/\text{C}(700)$. Uma redução no número de sítios ativos de WC na superfície do catalisador levaria a uma diminuição da atividade da RRO, o que também é o caso de um menor teor de nitrogênio necessário para a formação de sítios FeN_x/C que são mais ativos na RRO em um meio ácido [90]. Os resultados também sugerem que o nanomaterial $\text{WC}(30)\text{-FeN}_x/\text{C}(700)$ contém maiores proporções desses sítios ativos [30], explicando assim a sua maior atividade para RRO. O fato de que as espécies de FeN_x/C também são altamente ativas para a redução do peróxido para a água [22] poderia ajudar a explicar a menor porcentagem de peróxido produzido no catalisador $\text{WC}(30)\text{-N}_x/\text{C}(700)$, comparado com o catalisador livre de ferro $(30)\text{-N}_x/\text{C}(700)$, com carga de catalisador de $0,1 \text{ mg}_{\text{cat}} \text{ cm}^{-2}_{\text{disco}}$ no disco (**Figuras 15b e 15c**). Este resultado também sugere que os sítios ativos FeN_x/C seriam responsáveis pela redução do peróxido do hidrogênio até água em nanomateriais de carbeto de tungstênio modificados com ferro-nitrogênio, enquanto que o WC poderia reduzir o O_2 até H_2O_2 . A pseudo densidade de corrente limite para RRO no catalisador $\text{WC}(30)\text{-N}_x/\text{C}(700)$ com carga de $1,0 \text{ mg}_{\text{cat}} \text{ cm}^{-2}_{\text{disco}}$ foi superior à do eletrocatalisador $\text{WC}(30)\text{-N}_x/\text{C}(800)$. Isto é consistente com a maior atividade catalítica desse material para a redução do peróxido, como corroborado pelo seu maior teor de nitrogênio piridínico, que está diretamente relacionado aos sítios ativos de FeN_x/C .

A comparação da atividade dos catalisadores selecionados para a RRO nos meios ácido e alcalino forneceu informações adicionais sobre o processo de redução do oxigênio nos nanomateriais de carbeto de tungstênio modificados com ferro-nitrogênio. As **Figuras 16a e 16b** mostram as curvas de polarização no estado estacionário para a redução do oxigênio no disco, juntamente com as correntes correspondentes à oxidação do peróxido de hidrogênio no anel, para experimentos conduzidos nos meios ácido ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4) e alcalino ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH) em diferentes catalisadores, WC(30)/C, WC(30)-FeN_x/C(700), e em um material livre de Fe, denominado WC(30)-N_x/C(700).

Pode-se observar que, à medida que aumenta o pH, aparece uma clara tendência de aumento da atividade catalítica dos materiais, apesar da corrente limite medida ser similar, denotando a ocorrência de um mecanismo de redução similar em ambos pHs. Também é observada a presença de um único pico largo correspondente à formação de H_2O_2 (**Inserções nas Figuras 16a e 16b**), com intensidade dependente do catalisador. O catalisador WC(30)-N_x/C(700) mostrou a maior mudança na atividade de RRO com o pH. A menor atividade deste eletrocatalisador em meio ácido pode ser entendida considerando que as espécies WC (**Figura 14**) e N/C não menos ativas para a RRO em baixos pHs [92], e que o carbeto de tungstênio (mais ativo para a RRO) é efetivamente oxidado gerando espécies inativas de WO_x durante a incorporação de nitrogênio por pirólise (**ver os dados XPS na Tabela 7**). Por outro lado, tem sido proposto que os sítios ativos de N/C são os únicos responsáveis pela alta atividade da RRO observada para catalisadores Metal-N/C em pH alcalino [92], o que explicaria a significativa atividade do eletrocatalisador WC(30)-N_x/C(700) (**Figura 16b**).

Os resultados apresentados nas **Figuras 16a-c** indicam que a cinética da RRO nos meios ácido e alcalino melhora com a incorporação de espécies de FeN_x e N/C em WC/C. Os resultados aqui apresentados para os materiais WC, WC-N/C e WC-FeN_x/C sugerem que uma parcela significativa dessa melhoria pode ser explicada pela presença da fração FeN_x em meio ácido e na porção N/C em pH alcalino (a alta atividade da RRO no último caso é claramente observada pelo resultados da **Figura 16c**). Dada a notável atividade do catalisador WC(30)-FeN_x/C(700) (**Figura 16**), uma comparação foi realizada com o desempenho do catalisador de referência composto por nanopartículas de platina suportadas sobre carbono (Pt/C) (**Figura 16**). Esta análise mostrou que a diferença entre o potencial

de meia-onda da RRO no catalisador híbrido e no de Pt/C foi de 0,060 V em meio alcalino e 0,356 V em meio ácido. Esses valores evidenciam a atividade promissora para a RRO dessa classe de catalisadores e a alta atividade do material híbrido desenvolvido aqui, em comparação com as de outros poucos materiais similares descritos na literatura [69–71,124,125].

Figura 16: Respostas da polarização da RRO no disco e correspondente oxidação do peróxido de hidrogênio no anel para WC(30)/C, WC(30)-N_x/C(700), WC(30)-FeN_x/C(800) e 20% em peso do catalisador Pt/C em: (a) 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄; (b) 0,1 mol L⁻¹ de NaOH. Porcentagem do H₂O₂ obtidos da corrente do anel para o catalisador WC(30)-FeN_x/C(700), em ambos eletrólitos 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ e 0,1 mol L⁻¹ de NaOH. (c) catalisador WC(30)-N_x/C(700) em cargas: 0,1 mg_{cat} cm⁻²_{disco} e 1,0 mg_{cat} cm⁻²_{disco} em meio alcalino. Experimentos de EDAR realizados em uma velocidade de varredura 1 mV s⁻¹; Velocidade de rotação de 400 rpm, N = 0,36, T = 25,0 ± 0,1 °C.

Fonte: RÊGO, U. A. 2018, p. 228.

As medidas das correntes do anel e as percentagens de peróxido de hidrogênio formado (**Figuras 16**) podem ser utilizadas para obter mais informações sobre o processo da RRO nestes materiais híbridos. Em eletrólito alcalino, uma redução de três vezes da formação de peróxido foi observada quando as espécies de FeN_x foram introduzidas em $\text{WC}(30)\text{-N}_x/\text{C}(700)$ para produzir o eletrocatalisador de $\text{WC}(30)\text{-FeN}_x/\text{C}(700)$ (**ver inserção da Figura 16b**), e uma tendência semelhante também foi observada em um meio ácido (**Figura 16a**). Esses dados sugerem que em meio alcalino, as espécies N/C também catalisam eficientemente a redução de peróxido de hidrogênio para hidróxido, indicando que o mecanismo $2e^- + 2e^-$ também é operante, pelo menos parcialmente, em meio alcalino.

A **Figura 17** mostra as curvas de Tafel para a reação de redução de oxigênio nos catalisadores de $\text{WC}(30)/\text{C}$ e $\text{WC}(30)\text{-FeN}_x/\text{C}(700)$ em duas cargas eletródicas nos meios ácido e alcalino. Esses gráficos foram construídos com as densidades de corrente no disco do EDAR corrigidas pelo processo de transporte massa [4].

Figura 17 - Gráfico de Tafel corrigido pelo transporte de massa da RRO no catalisador: (a) $\text{WC}(30)/\text{C}$ com baixa e alta cargas de catalisador; (b) catalisador $\text{WC}(30)\text{-FeN}_x/\text{C}(700)$ em meios ácidos como alcalinos.

Fonte: RÊGO, U. A. 2018, p. 229.

Os resultados da **Figura 17a** destacam atividade da RRO muito menor do material WC(30)/C, particularmente para o eletrodo com menor carga desse material. Por outro lado, os resultados na **Fig. 17b** evidenciam a atividade muito maior do catalisador WC(30)-FeN_x/C(700) no meio alcalino. Além disso, os valores dos coeficientes de Tafel de 160-380 mV dec⁻¹ (**Fig. 17**) foram distintos dos que tem sido observados para catalisadores de platina (60-120 mV dec⁻¹), indicando a ocorrência de mecanismos de reação distintos e/ou diferenças em termos de número de elétrons, ordem de reação e/ou etapas determinantes de velocidades para a RRO nos catalisadores utilizados, tanto em eletrólitos ácidos como alcalinos [126].

4.2 Eletrocatalisadores Híbridos formados com Carbonitreto de Tungstênio (WC/CN)

4.2.1 Caracterização física

Assim como nos casos precedentes, análises de DRX, Raman, TEM, EDX e XPS foram realizadas para investigar a composição, estrutura e morfologia destes materiais sendo os resultados descritos a seguir.

4.2.1.1 Análise por energia dispersiva de raio x (EDX)

A composição química dos catalisadores foi primeiro analisada por EDX e os correspondentes resultados são listados na **Tabela 8**, para todos os materiais considerados nesta seção. Estes resultados mostram que os catalisadores preparados com os carbonos inicialmente nitretados com NH₃ foram os que apresentaram menores porcentagens massa/massa de W e Fe. Este fato claramente indica que o tratamento inicial do carbono tem influência nas quantidades finais dos elementos Fe, W e C, porém, não foi possível estabelecer conclusões finais sobre o assunto na base dos resultados atuais.

Tabela 8: Análise elemental da espectroscopia de energia dispersiva de raio x (EDX) dos catalisadores sintetizados.

Catalisadores	Nominal			Sintetizados		
	W (%)	C (%)	Fe (%)	W (%)	C (%)	Fe (%)
WC@CN-HNO ₃	30	70	-	15,0	85,0	-
WC@CN-NH ₃	30	70	-	18,8	81,2	-
WC@CN-HNO ₃ -NH ₃	30	70	-	17,2	82,8	-
WC@FeN _x /CN-HNO ₃ (700)	30	65	5	23,7	72,0	4,3
WC@FeN _x /CN-HNO ₃ (800)	30	65	5	23,8	72,1	4,1
WC@FeN _x /CN-NH ₃ (700)	30	65	5	19,8	77,6	2,6
WC@FeN _x /CN-NH ₃ (800)	30	65	5	21,3	77,3	1,4
WC@FeN _x /CN-HNO ₃ -NH ₃ (700)	30	65	5	25,8	70,8	3,4
WC@FeN _x /CN-HNO ₃ -NH ₃ (800)	30	65	5	26,5	70,1	3,4

Fonte: Próprio autor.

4.2.1.2. Análise de difração de raios x (DRX)

A **Figura 18a** mostra os padrões de difração dos carbonitreto de tungstênio. Primeiro, é importante notar que os difratogramas exibem um ombro em 25°, que se refere ao plano (002) da estrutura hexagonal de negro de carbono [79,85–87,94,127]. Além disso, os padrões de difrações correspondentes a fase hexagonal dos carbeto de tungstênio (WC: PDF# N° 89-2727) são especificamente observados nesses materiais (**Fig. 18**), cujos picos intensos e agudos sugerem uma alta cristalinidade do WC [33,75,79]. Vale a pena ressaltar que não há mudanças significativas nos picos DRX em relação às características de carbeto causadas pelos três tipos de procedimentos de nitretação no carbono.

A **Figura 18b** mostra os padrões de difrações dos catalisadores híbridos sintetizados contendo Fe-N_x com os carbonitreto de tungstênio e preparados sob várias condições. O padrão do carbeto de tungstênio (WC: PDF# N° 89-2727 [33,75,79]) e o padrão do ferberite (FeWO₄: PDF# N° 46-1446 [94]) são notados nos difratogramas. Conforme observado anteriormente [79], a formação de ferberite (FeWO₄) é um pouco maior para os materiais tratados a 800 °C, o que é confirmado pelos picos de DRX mais intensos para essas amostras. As estimativas dos tamanhos de cristalitos das espécies WC e FeWO₄ foram feitas por meio da equação de Scherrer [81], sendo os resultados apresentados na **Tabela 9**.

Figura 18: Padrões de difração de raios x (DRX) dos carbonitreto de tungstênio sintetizados (a) WC@CN-HNO₃, WC@CN-NH₃ e WC@CN-HNO₃-NH₃ juntamente com o padrão de DRX do carbeto de tungstênio (WC: PDF# N° 89-2727). (b) Padrões de difração de raios x do eletrocatalisador, WC@-FeN_x/CN-HNO₃(700), WC@-FeN_x/CN-HNO₃(800), WC@-FeN_x/CN-NH₃(700), WC@-FeN_x/CN-NH₃(800), WC@-FeN_x/CN-HNO₃-NH₃(700) e WC@-FeN_x/CN-HNO₃-NH₃(800) juntamente com o padrão DRX para ferberite (FeWO₄: PDF# N° 46 -1446) e para WC (PDF# N° 89-2727).

Tabela 9: Tamanhos de cristalino dos catalisadores sintetizados obtidos a partir de dados DRX empregando a equação de Scherrer.

Catalisadores	Espécies Analisadas			
	WC (nm)			FeWO ₄ (nm)
	31,5° (2 θ)	35,8° (2 θ)	48,3° (2 θ)	30,4° (2 θ)
	(001)	(100)	(101)	(-111)
WC@CN-HNO ₃	15	12	12	-
WC@CN-NH ₃	15	12	12	-
WC@CN-HNO ₃ -NH ₃	15	12	12	-
WC@FeN _x /CN-HNO ₃ (700)	17	14	12	39
WC@FeN _x /CN-HNO ₃ (800)	18	15	14	38
WC@FeN _x /CN-NH ₃ (700)	20	15	15	35
WC@FeN _x /CN-NH ₃ (800)	20	14	15	37
WC@FeN _x /CN-HNO ₃ -NH ₃ (700)	19	13	15	31
WC@FeN _x /CN-HNO ₃ -NH ₃ (800)	20	13	16	45

Fonte: Próprio autor.

Para os suportes WC@CN-HNO₃, WC@CN-NH₃, WC@CH-HNO₃-NH₃, os tamanhos dos cristalitos de WC estão em torno de 12 a 15 nm, independentemente do método de preparação. Durante a incorporação das espécies Fe-N_x, existe uma

tendência de aumento nos tamanhos de cristalitos de WC, que ficam em torno de 15-20 nm nesses materiais. Nenhuma tendência clara pode ser encontrada quanto ao efeito da temperatura de preparação. Os tamanhos dos cristalitos de FeWO_4 foram calculados como sendo 30-45 nm.

4.2.1.3 Análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Nas **Figuras 19a-f** apresentam imagens de MET dos catalisadores WC@- FeN_x/CN -nitretados e tratados a 700 °C e 800 °C. No caso das **Figuras 19ef** as imagens indicam que a estrutura do catalisador nitretado com HNO_3 (WC@- FeN_x/CN -) é semelhante à relatada anteriormente para WC/C [72,79], onde também não é possível a identificação das fases WC e C devido às semelhanças de contraste entre as partículas desses constituintes.

Figura 19: Imagens do MET de catalisadores sob duas ampliações: (a-b) WC@ FeN_x/CN - NH_3 (700), (c-d) WC@ FeN_x/CN - HNO_3 - NH_3 (700) e (e-f) WC@ FeN_x/CN - HNO_3 (800).

Fonte: Próprio autor.

Por outro lado, as imagens para os catalisadores preparados com o suporte tratado com NH_3 evidenciam a presença de estruturas tipo haste/agulha, distribuídos

em toda a amostra do catalisador (**ver Fig. 19a-d, Anexo 1**). Essas fases possivelmente são formadas por um crescimento das estruturas FeWO_4 , como também evidenciado pelos dados DRX (**Figura 18**). A formação de estruturas amorfas compostas por H_xWO_3 , conforme proposto em trabalhos prévios [128], pode ser desconsiderada devido ao aspecto cristalino das hastes/agulhas claramente notado nas imagens. Além disso, os tamanhos desses cristais de haste/agulha (40-50 nm de diâmetro e 50-200 nm de comprimento) são compatíveis com os tamanhos dos cristalitos FeWO_4 calculados a partir dos dados de DRX (**Tabela 10**).

4.2.1.4 Análise por espectroscopia Raman

Uma das técnicas analíticas mais importantes para caracterizar o grau de ordem e desordem de materiais carbonosos é a Espectroscopia Raman [80]. Neste trabalho, esta técnica foi utilizada para investigar a grafitização do carbono após as etapas de nitretação com HNO_3 , NH_3 e $\text{HNO}_3\text{-NH}_3$ e após a incorporação de WC. As **Figuras 20ab** mostram os espectros Raman para os suportes e catalisadores sintetizados, respectivamente.

Os espectros Raman (**Fig. 20**) apresentam duas bandas espectroscópicas típicas de espécies carbonosas, a banda D (grau de ruptura na repetitividade da estrutura cristalina) e a banda G (grau de repetitividade da estrutura cristalina) [62], cuja relação de intensidade integrada (I_D/I_G) indica o grau de contribuição direta de defeitos na estrutura de materiais carbonosos [80,129]. Os números de ondas das bandas D e G, juntamente com o grau de desordem dos materiais são apresentados na **Tabela 10**. Os dados da **Figura 20** e da **Tabela 10** mostram que o protocolo de nitretação resultou em modificações no grau de desordem dos carbonitreto de tungstênio. Os picos em $1.344 - 1.351 \text{ cm}^{-1}$ correspondem às vibrações dos átomos de carbono com hibridização sp^2 característica dos anéis aromáticos referentes à banda D, e os picos em $1.585 - 1.588 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídos ao estiramento do modo E_{2g} pelo estiramento da hibridização sp^2 do carbono no anel aromático referente à banda G [62,129]. O grau de desordem, que são defeitos na estrutura de carbono após a dopagem com N pode ser medida pela razão (I_D/I_G), que para os materiais de carbonitreto de tungstênio (**Figura 20a**), segue a ordem $\text{WC@CN-HNO}_3\text{-NH}_3 < \text{WC@CN-NH}_3 < \text{WC@CN-HNO}_3$, indicando que a ruptura das estruturas de carbono foi afetada principalmente pelo tratamento individual com ácido seguido por amônia.

Figura 20: Espectroscopia Raman (a): Carbonitretos de tungstênio WC@CN-nitretados; (b) Eletrocatalisadores WC@FeN_x/CN-nitretados e tratados termicamente a 700 e 800 °C.

Fonte: Próprio autor.

A **Figura 20b** mostra os espectros Raman obtidos para caracterizar o grau de grafitização de catalisadores após incorporação de estruturas FeN_x. O procedimento de nitretação e a temperatura de pirólise podem modificar a estrutura dos materiais carbonosos, aumentando o grau de desordem [130]. Aqui, os defeitos na estrutura do catalisador referem-se à banda D entre 1.349 – 1.353 cm⁻¹ e o grau de grafitização refere-se à banda G entre 1.586 – 1.594 cm⁻¹. A razão da intensidade integrada (ID/IG) sugere que o efeito da nitretação com HNO₃ e NH₃ no grau de desordem foi maior para os catalisadores tratados a temperaturas de 800 °C. O tratamento misto HNO₃-NH₃ resultou em um alto grau de desordem em ambas as temperaturas, com uma razão de (ID/IG) de 1,10 para 700 °C e 1,12 para 800 °C.

Tabela 10: Espectros de Raman de carbonitreto de tungstênio e catalisadores, a relação correspondente de intensidade das bandas D, G e a razão (I_D/I_G).

Catalisadores	Posição dos picos		Intensidade da razão
	D (cm^{-1})	G (cm^{-1})	I_D/I_G
WC@CN-HNO₃	1.347	1.588	1,06
WC@CN-NH₃	1.344	1.585	1,0
WC@CN-HNO₃-NH₃	1.351	1.586	0,79
WC@FeN_x/CN-HNO₃ (700)	1.353	1.594	1,07
WC@FeN_x/CN- HNO₃ (800)	1.353	1.588	1,10
WC@FeN_x/CN-NH₃(700)	1.349	1.586	1,11
WC@FeN_x/CN-NH₃(800)	1.353	1.588	0,93
WC@FeN_x/CN-HNO₃-NH₃(700)	1.351	1.590	1,10
WC@FeN_x/CN-HNO₃-NH₃(800)	1.353	1.590	1,12

Fonte: Próprio autor.

4.2.1.5 Análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio x (XPS)

Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x (XPS) foi usada para investigar a composição química das amostras e os estados de oxidação dos átomos de W, N, Fe e C, para conhecer as propriedades superficiais dos catalisadores WC@FeN_x/CN-HNO₃(800), WC@FeN_x/CN-NH₃(700) e WC@FeN_x/CN-HNO₃-NH₃(700) que apresentaram melhor desempenho eletroquímico para a RRO (ver seção 4.2.2.2). A **Figura 21a** mostra os espectros de “survey” destes catalisadores, enquanto a **Tabela 12** apresenta as composições atômicas (em %) em termos de componentes W, N, Fe, C e O, como obtido a partir desses resultados. Verifica-se que o carbono tratado com HNO₃-NH₃ apresenta a maior porcentagem de oxigênio, ~ 10,4%, em comparação com 6,7% e 6,1% para os catalisadores tratados apenas com HNO₃ e NH₃. Isso está de acordo com os dados de trabalhos anteriores, que mostraram que, além de grupos de nitrogênio, os tratamentos do carbono com espécies de HNO₃ e NH₃ introduzem grupos oxigenados na superfície dos materiais [32,40–43]. As percentagens de átomos de nitrogênio ligados ao carbono nos materiais selecionados evidenciam a seguinte ordem de aproximação: WC@FeN_x/CN-HNO₃(800) < WC@FeN_x/CN-HNO₃-NH₃(700) ≤ WC@FeN_x/CN-NH₃(700). As **Figuras 21b-f** mostram resultados da deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução para os eletrocatalisadores nas energias de ligação de W 4f,

N 1s, Fe 2p, O 1s e C 1s. Para o nitrogênio, foram encontradas cinco bandas atribuídas à presença de espécies de N-piridínico, Fe-N_x, N-pirrólico, N-grafítico e óxidos-N [34,91,104,105]. As espécies de N com maiores porcentagens foram do tipo N-grafítico e N-piridínico, considerados os centros de nitrogênio mais ativos para a RRO nos meios ácido e alcalino [79,88,109]. O teor de nitrogênio total foi maior para o tratamento com HNO₃ (1,9%), seguido dos tratamentos com NH₃ (1,3%) e HNO₃-NH₃ (1,2%). As correlações entre os teores de espécies de nitrogênio, o pH e a atividade catalítica serão discutidas na **seção 4.2.2.2**.

No caso do tungstênio, os espectros foram deconvoluídos em seis picos bem definidos para os três eletrocatalisadores investigados (**Fig. 21c**). As percentagens atômicas dos elementos apresentados na **Tabela 11** apontam para a formação das espécies WO₃, WO₂ e WC. Além da oxidação direta do tungstênio, grande quantidade de óxidos de tungstênio deve estar relacionada à reação do tungstênio com espécies de ferro e, portanto, pode estar associada à presença de ferberite (FeWO₄) [79,88], como indicado pelos resultados do DRX e MET.

A **Figura 21d** mostra as deconvoluções dos espectros de XPS para Fe 2p nos orbitais de menor energia (Fe 2p_{3/2}) e de maior energia (Fe 2p_{1/2}). O pico em aproximadamente 710,7 eV - 710,8 eV na região do Fe 2p_{3/2} é atribuído ao Fe²⁺ [88], que pode estar associado ao FeO e FeWO₄. Outros dois picos também são observados em 712,7 eV - 712,8 eV (Fe 2p_{3/2}) e 725,4 eV - 725,6 eV (Fe 2p_{1/2}) e estes estão associados ao Fe³⁺, sugerindo a formação de estruturas Fe-N_x, cujos elétrons N-grafíticos são coordenados com Fe³⁺ [7,131]. Finalmente, picos satélites observados em (715,9 eV - 716,5 eV) e (718,9 eV - 719,2 eV), podem também ser associados a Fe²⁺ e Fe³⁺, respectivamente [7,113,114,116,132].

No caso do oxigênio (**Figura 21e**), a deconvolução resultou em quatro grupos funcionais coerentes com a presença de carbonatos C-O-C (530,6 - 531,2 eV), carboxilatos C-OH, C-O-C (532,4 - 532,6 eV), C-O (533,9 eV) e água adsorvida (535,0 - 535,2 eV) para os três eletrocatalisadores [129,133]. Uma banda específica aparece em (531,7 eV) para a ligação C=O, para o catalisador tratado com HNO₃, sugerindo a formação de um grupo funcional ácido [41].

Os espectros deconvoluídos de XPS para C 1s resultaram em vários picos atribuídos à hibridação de átomos de carbono sp² (284,8 eV), a hibridação sp² de carbono na ligação C=N (285,6 - 285,7 eV) e C-O (286,2 - 286,3 eV), C=O (287,2 -

287,4 eV), O-C=O (289,2 - 289,4 eV) e espécies de carbonato (291,2 - 291,4 eV) [62,129].

Figura 21: Espectroscopia de fotoelétrons de raios x (XPS) dos eletrocatalisadores WC@-FeN_x/CN-HNO₃(800), WC@-FeN_x/CN-NH₃(700) e WC@-FeN_x/CNHNO₃-NH₃(700): (a) espectro de survey; (b) espectro de alta resolução de W 4f com picos deconvoluídos para WC, WO₂ e WO₃; (c) espectro de alta resolução de N 1s (d) espectro de alta resolução de Fe 2p com picos deconvoluídos para espécies Fe²⁺ e Fe³⁺; (e) espectro de alta resolução de O 1s; e (f) espectro de alta resolução C 1s.

Fonte: Próprio autor.

Os catalisadores investigados apresentaram alto teor de carbono e os valores de hibridação sp^2 de C/C acima de 60% (**Tabela 12**), o que é compatível com a sua condução eletrônica adequada [69,134], de acordo com dados do Raman e das análises eletroquímicas.

Tabela 11: Energias de ligação (eV) e composição atômica (%) de W 4f, N 1s, Fe 2p, C 1s e O 1s dos catalisadores WC@FeNx/CN-HNO₃(800), WC@FeNx/CN-NH₃(700) e WC@FeNx/CN-HNO₃-NH₃(700) determinados por análises de XPS.

Composição atômica e Survey (%) do XPS						
	C 1s	O 1s	W 4f	N 1s	Fe 2p	
WC@FeNx/CN-HNO ₃ (800)	91,0	6,7	0,2	1,9	0,2	
WC@FeNx/CN-NH ₃ (700)	92,3	6,1	0,2	1,3	0,1	
WC@FeNx/CN-HNO ₃ -NH ₃ (700)	87,9	10,4	0,3	1,2	0,2	

Dados da varredura de alta resolução do XPS						
	W 4f					
	WC	WC	WO ₂	WO ₂	WO ₃	WO ₃
	(W ⁴⁺ 4f _{7/2})	(W ⁴⁺ 4f _{5/2})	(W ⁴⁺ 4f _{7/2})	(W ⁴⁺ 4f _{5/2})	(W ⁶⁺ 4f _{7/2})	(W ⁶⁺ 4f _{5/2})
WC@FeNx/CN-HNO ₃ (800)	32,12 (11)	34,15 (11)	35,25 (20)	37,39 (21)	35,88 (19)	38,05 (18)
WC@FeNx/CN-NH ₃ (700)	32,15 (11)	34,27 (12)	35,25 (15)	37,39 (16)	35,87 (24)	38,04 (22)
WC@FeNx/CN-HNO ₃ -NH ₃ (700)	32,13 (06)	34,27 (10)	35,26 (19)	37,39 (18)	35,89 (24)	38,06 (23)

	N 1s				
	N-Piridínico	Fe-N	N-Pirrólico	N-grafítico	Óxido-N-piridínico
WC@FeNx/CN-HNO ₃ (800)	398,7 (37)	399,4 (10)	400,3 (09)	401,0 (32)	402,3 (12)
WC@FeNx/CN-NH ₃ (700)	398,9 (35)	399,4 (08)	400,3 (11)	400,9 (29)	402,3 (17)
WC@FeNx/CN-HNO ₃ -NH ₃ (700)	398,8 (35)	399,4 (12)	400,3 (09)	401,1 (26)	402,4 (18)

	Fe 2p				
	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe ³⁺
	(2p _{3/2})	(2p _{3/2})	Satelite	Satelite	(2p _{1/2})
WC@FeNx/CN-HNO ₃ (800)	710,7 (85)	712,7 (15)	716,2	719,2	725,4
WC@FeNx/CN-NH ₃ (700)	710,8(64)	712,7(36)	715,9	718,9	725,6
WC@FeNx/CN-HNO ₃ -NH ₃ (700)	710,8(47)	712,8(53)	716,5	719,0	725,3

	C 1s					
	C-C	C=N	C-O; C-N	C=O	O-C=O	Carbonato
WC@FeNx/CN-HNO ₃ (800)	284.8 (67)	285.7 (10)	286.2 (8)	287.2 (7)	289.2 (5)	291.2 (3)
WC@FeNx/CN-NH ₃ (700)	284.8 (62)	285.6 (14)	286.3 (10)	287.4 (5)	289.2 (6)	291.2 (3)
WC@FeNx/CN-HNO ₃ -NH ₃ (700)	284.8 (61)	285.7 (11)	286.3 (14)	287.4 (5)	289.4 (8)	291.4 (1)

	O 1s				
	C-O-C; carbonato	C=O	C-OH; C-O-C; carboxilas	C-O; carboxilas epoxi, Fenol	Água; oxigênio quimissorvido
WC@FeNx/CN-HNO ₃ (800)	530,6 (18)	531,7 (18)	532,4 (38)	533,9 (23)	535,2 (06)
WC@FeNx/CN-NH ₃ (700)	530,9 (18)	-	532,5 (48)	533,9 (28)	535,2 (06)
WC@FeNx/CN-HNO ₃ -NH ₃ (700)	531,2 (27)	-	532,6 (35)	533,9 (37)	535,0 (05)

Fonte: Próprio autor.

4.2.2 Caracterização eletroquímica

4.2.2.1 Estudo voltamétrico dos suportes de carbonitreto de tungstênio - WC/CN

Os suportes de carbonitreto de tungstênio foram caracterizados por voltametria cíclica em eletrólito de H_2SO_4 0,50 mol L^{-1} saturado com Ar ou O_2 a 20 mV s^{-1} entre 0,1 e 0,8 V vs ERH. O potencial do limite superior foi limitado a 0,8 V para evitar a oxidação do WC [99,100]. Os resultados para os suportes nitretados (WC/CN) em atmosferas de argônio ou oxigênio são mostrados na **Figura 22**.

Figura 22: Voltamograma cíclico dos carbonitreto de tungstênio em eletrólito de H_2SO_4 saturado em oxigênio ou argônio para os catalisadores com carga de 1,0 $\text{mg}_{\text{cat}} \text{cm}^{-2}_{\text{disco}}$, e no inserto 0,1 $\text{mg}_{\text{cat}} \text{cm}^{-2}_{\text{disco}}$ de catalisador: (a) WC/CN- HNO_3 (b) WC/CN- NH_3 (c) WC/CN- HNO_3 - NH_3 . A área do eletrodo de disco de 0,196 cm^2 . A temperatura de 25 $^{\circ}\text{C} \pm 0,1$ $^{\circ}\text{C}$.

Fonte: Próprio autor.

As respostas de Voltametria Cíclica (VC) em atmosfera de Ar para esses substratos indicam a ausência de picos redox nas duas cargas de catalisadores, 0,1 e 1,0 mg_{cat} cm⁻²_{disco}. No entanto, em presença de oxigênio, correntes de redução foram registradas nos materiais, evidenciando suas atividades catalíticas para a RRO. Estes resultados também indicam que os potenciais de início (E_o) da RRO variam dependendo do tratamento de nitretação, para ambas as cargas de catalisadores, seguindo a ordem $\text{HNO}_3 < \text{HNO}_3\text{-NH}_3 < \text{NH}_3$, a qual corresponde à ordem inversa da atividade catalítica.

4.2.2.2 Investigações eletroquímicas dos catalisadores híbridos – WC-FeN_x-CN

A **Figura 23a** compara as curvas de polarização para a reação de redução de oxigênio em eletrólito de H_2SO_4 para os catalisadores contendo WC/Fe-N_x e preparados com carbonos com diferentes dopagens, com diferentes espécies nitrogenadas (HNO_3 , NH_3 e $\text{HNO}_3\text{-NH}_3$) e tratados com diferentes temperaturas pirolíticas 700 e 800 °C. Os resultados desta figura evidenciam uma maior atividade catalítica para a RRO para os eletrocatalisadores pirolisados a 700 °C, como relatado anteriormente para carbonos não funcionalizados [79]), exceto o catalisador nitretado com HNO_3 , que apresentou melhor desempenho quando tratado a 800 °C. Nesta última temperatura, a atividade eletrocatalítica em meio ácido dos materiais nitretados segue a seguinte ordem: $\text{NH}_3 < \text{HNO}_3\text{-NH}_3 < \text{HNO}_3$, com potenciais de meia onda ($E_{1/2}$) em 0,515 V, 0,570 V e 0,592 V vs ERH, respectivamente (@ 1,0 mg_{cat} cm⁻²), aproximadamente seguindo os teores de nitrogênio e ferro desses catalisadores, conforme medidos por XPS (**Tabela 11**). Os resultados também indicam que os eletrocatalisadores mais promissores para reduzir o oxigênio para cada tratamento de nitretação, em termos de atividade mássica (os eletrodos apresentam a mesma massa de materiais), foram WC@FeN_x/CN- HNO_3 (800), WC@FeN_x/CN- NH_3 (700) e WC@FeN_x/CN- $\text{HNO}_3\text{-NH}_3$ (700). Desta forma, esses eletrocatalisadores foram investigados para diferentes cargas no eletrodo, na presença ou ausência de Fe e também em eletrólito alcalino.

Figura 23: Curvas de polarização da reação de redução de oxigênio dos electrocatalisadores WC@-FeN_x/CN-HNO₃(700), WC@-FeN_x/CN-HNO₃(800), WC@-FeN_x/CN-NH₃(700), WC@-FeN_x/CN-NH₃(800), WC@-FeN_x/CN-HNO₃-NH₃(700) e WC@-FeN_x/CN-HNO₃-NH₃(800) em 0,50 mol L⁻¹ de H₂SO₄: (a) carga de disco de 1,0 mg_{cat} cm⁻²; seguido pelos experimentos EDAR para as respostas de polarização da RRO e correspondentes porcentagens de peróxido de hidrogênio para os melhores electrocatalisadores WC@-FeN_x/CN-HNO₃(800), WC@-FeN_x/CN-NH₃(700) e WC@-FeN_x/CN-HNO₃-NH₃(700) com carga de (b) 0,1 mg_{cat} cm⁻² disco e (c) 1,0 mg_{cat} cm⁻² disco, isto comparado contra um catalisador Pt/C-Etek com 20% em peso. Os experimentos com EDAR foram realizados a uma velocidade de varredura (v) de 1 mV s⁻¹ e velocidade de rotação de EDAR de 400 rpm em 0,50 mol L⁻¹ de H₂SO₄ como eletrólito com temperatura controlada a 25,0 ± 0,1 °C. Eficiência de coleta N = 0,36. Área de eletrodo de disco EDAR de 0,196 cm².

Fonte: Próprio autor.

Para auxiliar na investigação do mecanismo reacional em meio ácido, foram usadas duas cargas dos catalisadores no eletrodo de disco. Observa-se que o

aumento da carga (**Fig. 23b vs 23c**) foi seguido por um aumento nas correntes de redução de oxigênio e uma diminuição nas correntes de oxidação de peróxido de hidrogênio. Outra tendência interessante observada para as correntes do anel nas duas cargas, **Figuras 23b-c**, é que as porcentagens de produção de H_2O_2 são menores nos potenciais menos positivos. Como apontado por Choi et al. [123] a extensão da redução da H_2O_2 em catalisadores Metal- N_x/C está relacionada à efetividade do transporte do H_2O_2 através da camada de catalisador, o que significa que, com altas cargas de catalisadores, há uma maior probabilidade do H_2O_2 ser reduzido à água. Estes resultados estão em concordância com aqueles obtidos para os catalisadores aqui investigados (**Figs 23b e 23c**). Portanto, em meio ácido, a reação de redução de oxigênio nos catalisadores apresentados na **Fig. 23** parece prosseguir através de um mecanismo de redução $2\text{e}^- + 2\text{e}^-$, dentro da janela potencial estudada. A situação é a mesma da apontada na seção anterior para esta classe de catalisadores [79], (porém, sem nitretação no carbono), onde verificou-se que a redução do oxigênio em WC@FeN_x em meio ácido envolve primeiro a formação de peróxido de hidrogênio em ambos os locais ativos, WC e FeN_x , seguida pela reação de redução do peróxido até H_2O em sítios FeN_x , dado que o WC reduz oxigênio somente para H_2O_2 e que os sítios N/C são protonados e inativos em meio ácido [123].

Em resumo, os resultados nas **Figs. 23b-c** indicam que, em relação ao método de nitretação, a atividade eletrocatalítica dos materiais em meio ácido segue a ordem $\text{NH}_3 < \text{HNO}_3\text{-NH}_3 < \text{HNO}_3$, como indicado pelo potencial de meia onda ($E_{1/2}$) da reação cujos valores são 0,55; 0,56; e 0,58 V vs ERH, respectivamente. Em cargas altas de catalisadores, ocorre uma diminuição considerável da formação de peróxido de hidrogênio, mostrando que a espessura da camada pode determinar tanto a atividade catalítica, como o mecanismo de reação, fornecendo mais locais ativos e mais tempo de residência para que ocorra a redução de H_2O_2 [22,79].

A função do metal na estrutura do eletrocatalisador M-N/C é uma questão ainda aberta à discussão. Duas possibilidades têm sido relatadas para o papel do metal de transição, em particular o ferro. A primeira considera que o sítio ativo é formado por estruturas $\text{Fe-N}_4/\text{C}$ e $\text{Fe-N}_2/\text{C}$ [135,136]. A outra considera que durante o tratamento térmico o metal catalisa a formação de locais ativos, mas não faz parte dos mesmos [135,136]. Para investigar esse comportamento, os três melhores eletrocatalisadores foram preparados com o grupo quelante de nitrogênio (TPTZ),

porém na ausência de ferro. O esquema da síntese é mostrado na **Figura 7**, enquanto os resultados das análises EDX que confirmam a ausência deste metal foram incluídos na **Tabela 3**.

As respostas eletroquímicas para estes materiais para a RRO com cargas elevadas de catalisador ($1,0 \text{ mg}_{\text{cat}} \text{ cm}^{-2}_{\text{disco}}$) em meio ácido ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4) são mostradas na **Figura 24**. Pode-se observar que os três catalisadores mostram atividade catalítica reduzida, bem abaixo daquelas dos catalisadores com ferro com a mesma carga no eletrodo (**Fig. 23**). Estes resultados, juntamente com dados da literatura [4,31,32,77], indicam que o ferro é fundamental para obter atividade catalítica significativa para RRO em baixos pHs. A comparação dos dados de polarização da RRO na **Fig. 23** (catalisadores preparados com ferro) e **Figs. 24** (catalisadores preparados sem ferro) fornecem importantes evidências de que os sítios WC e N/C são muito menos ativos do que os locais FeN_x em relação a RRO em meio ácido, seja qual for o seu conteúdo superficial ou a natureza da espécie formada (**dados do XPS na Tabela 11**).

Figura 24: Respostas da polarização da RRO no disco e correspondentes correntes de oxidação do peróxido de hidrogênio no anel com porcentagens referentes de H_2O_2 como inserção para catalisadores sem ferro: $\text{WC}@-\text{N}_x/\text{CN}-\text{HNO}_3(800)$, $\text{WC}@-\text{N}_x/\text{CN}-\text{NH}_3(700)$ e $\text{WC}@-\text{N}_x/\text{CN}-\text{HNO}_3-\text{NH}_3(700)$ com carga de catalisador de $1,0 \text{ mg}_{\text{cat}} \text{ cm}^{-2}_{\text{disco}}$. Os experimentos com EDAR foram realizados a uma taxa de varredura (v) de 1 mV s^{-1} e velocidade de rotação de EDAR de 400 rpm, em $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 como eletrólito com temperatura controlada a $25,0 \pm 0,1$. Eficiência de coleta $N = 0,36$. Área de eletrodo de disco EDAR de $0,196 \text{ cm}^2$.

Fonte: Próprio autor.

Sabe-se que os eletrocatalisadores híbridos apresentam comportamentos diferentes em ambientes ácidos a alcalinos. Aqui, os eletrocatalisadores mais ativos em eletrólito ácido WC@FeN_x/CN-HNO₃(800), WC@FeN_x/CN-NH₃(700) e WC@FeN_x/CN-HNO₃-NH₃(700), também foram investigados em relação à atividade da RRO em meio alcalino (0,1 mol L⁻¹ de NaOH), sendo as curvas de polarização mostradas na **Figura 25**. Em contraste com os resultados obtidos em meio ácido, um efeito reduzido da carga de catalisador no eletrodo é notado sob pHs elevados. Os potenciais de início (E_o) da reação para a carga de 1,0 mg_{cat} cm⁻²_{disco} são maiores em meio alcalino do que em meio ácido e situados em 0,82, 0,88 e 0,88 V (vs ERH) para os eletrocatalisadores WC@FeN_x/CN-HNO₃(800), WC@FeN_x/CN-NH₃(700) e WC@FeN_x/CN-HNO₃-NH₃(700), respectivamente, não mantendo nenhuma correlação com os teores de nitrogênio ou ferro nas amostras (**Tabela 11**). Recentemente [68], foi demonstrado que o WC é adequadamente ativo para reduzir o oxigênio ao peróxido de hidrogênio em meio alcalino. Além disso, Liu et al. [137] mostraram que a atividade catalítica dos sítios de N/C para a RRO em meio alcalino está na ordem N-piridínico > N-pirrólico > N-grafítico > óxidos-N. Malko e Kucernak [138] propuseram um outro significado para o componente da esfera de transferência de elétron para a RRO em catalisadores Fe-N/C em meio alcalino. A partir dessas descobertas, os dados de XPS na **Tabela 11** e dos resultados da RRO apresentados na **Figura 25**, torna-se evidente que a reação de redução de oxigênio em meio alcalino sobre catalisadores contendo ferro ocorrem em diversos locais ativos como FeN_x, N/C e WC, com cinéticas de similar importância.

As inserções nas **Figs. 25a e 25b** mostram as porcentagens de H₂O₂ gerado na RRO nos catalisadores selecionados em função do potencial, sendo verificada pouca variação na formação desta espécie independentemente da carga do catalisador, o que é uma tendência semelhante à observada na primeira série de eletrocatalisadores. Esses dados juntamente com as correntes limites medidas em ambas as cargas, indicam um mecanismo similar ao da seção 4.1.2.2, no qual estes eletrocatalisadores devem reduzir o oxigênio parcialmente via 2e⁻, referente ao sítio ativo WC e mais dois elétrons (2e⁻) até água, atribuído ao N/C, em concordância com os dados já relatados na literatura [79], para sistemas catalíticos semelhantes.

Figura 25: Respostas de polarização da reação de redução do oxigênio no EDAR no disco e oxidação correspondente do peróxido de hidrogênio no anel para os catalisadores: WC@FeN_x/CN-HNO₃(800), WC@FeN_x/CN-NH₃(700) e WC@FeN_x/CN-HNO₃-NH₃(700) com um carregamento de catalisador de: (a) 0,1 mg_{cat} cm⁻² disco (b) 1,0 mg_{cat} cm⁻² disco realizadas a uma velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹ e velocidade de rotação de EDAR de 400 rpm em eletrólito alcalino 0,1 mol L⁻¹ de NaOH a temperatura controlada a 25,0 ± 0,1 °C. Eficiência de coleta N = 0,36. Área de eletrodo de disco EDAR 0,196 cm².

Fonte: Próprio autor.

As **Figuras 26a-b** mostram as respostas eletroquímicas para a RRO em meio alcalino nos eletrocatalisadores selecionados sintetizados na ausência de ferro em duas cargas de catalisador de 0,1 mg_{cat} cm⁻² disco e 1,0 mg_{cat} cm⁻² disco (**Tabela 3**). Em contraste com o meio ácido (**Figura 24**), os eletrocatalisadores sem ferro são significativamente ativos para a RRO em meio alcalino. A ausência de ferro na estrutura dos eletrocatalisadores contendo espécies nitrogenadas tem impacto em três pontos cruciais. Em primeiro lugar, tendo em conta a sua elevada atividade catalítica nas duas cargas (Potenciais de início (E_o) semelhantes acima de 0,8 V vs ERH), o papel importante das estruturas N/C e WC torna-se evidente [22,79,92]. No entanto, como as atividades para a RRO dos eletrocatalisadores com ferro são maiores, outros sítios catalíticos ativos, além de WC e N/C, devem existir na presença de ferro [92], certamente associados aos sítios de FeN_x. A reação deve envolver um processo de transferência de elétrons de esfera externa [90], dado que em meio alcalino os íons OH⁻ são fortemente ligados ao centro de ferro em locais de Fe-N_x [92]. O segundo ponto é que, para a carga de 0,1 mg_{cat} cm⁻², as curvas da RRO parecem não alcançar a corrente de limite teórica para o mecanismo 4e⁻. O

terceiro ponto é que os catalisadores preparados na ausência de ferro levam a maiores correntes de oxidação do peróxido no anel ($\sim 40\%$ de H_2O_2 a $0,5 \text{ V}$ vs ERH, inserto na **Fig. 26a**). Esses resultados sugerem que o incremento no teor de N não é suficiente para resultar em uma atividade da RRO comparável à dos electrocatalisadores que apresentam ferro na sua estrutura, mesmo em cargas eletródicas mais elevadas (**Fig. 26b**). A **Tabela 12** resume os parâmetros eletroquímicos da RRO nos electrocatalisadores $\text{WC@FeN}_x/\text{CN-HNO}_3(800)$, $\text{WC@FeN}_x/\text{CN-NH}_3(700)$ e $\text{WC@FeN}_x/\text{CN-HNO}_3\text{-NH}_3(700)$, com alta carga de catalisador nos meios ácido e alcalino. Os dados foram obtidos pela equação (11) para calcular o número de elétrons (n), e pela equação (12) para calcular a porcentagem de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em um valor de potencial de $0,7 \text{ V}$ vs ERH. A partir desses cálculos, foram obtidos números de elétrons transferidos por molécula de O_2 próximos a 4 para a RRO em todos os casos. Isto é consistente com os baixos níveis de peróxido de hidrogênio medidos em $0,7 \text{ V}$ vs ERH (**Figs 23c e 25a-b e Tabela 12**).

Figura 26: Respostas de polarização da RRO no disco e correntes de oxidação de peróxido de hidrogênio correspondentes no anel com porcentagens referentes de H_2O_2 como inserção para catalisadores sem ferro $\text{WC@-N}_x/\text{CN-HNO}_3(800)$, $\text{WC@-N}_x/\text{CN-NH}_3(700)$ e $\text{WC@-N}_x/\text{CN-HNO}_3\text{-NH}_3(700)$ com um carregamento de catalisador de: (a) $0,1 \text{ mg}_{\text{cat}} \text{ cm}^{-2}_{\text{disco}}$; (b) $1,0 \text{ mg}_{\text{cat}} \text{ cm}^{-2}_{\text{disco}}$. Os experimentos com EDAR foram realizados a uma velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} e velocidade de rotação de EDAR de 400 rpm , em eletrólito alcalino $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH , com temperatura controlada a $25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Eficiência de coleta $N = 0,36$. Área de eletrodo do disco EDAR de $0,196 \text{ cm}^2$.

Fonte: Próprio autor.

A comparação dos dados na **Fig. 25** (catalisadores preparados com ferro) com os da **Fig. 26** (catalisadores preparados sem ferro) e os dados da **Tabela 12** evidenciam que em meio alcalino os catalisadores contendo ferro reduzem drasticamente a formação de peróxido de hidrogênio em meio alcalino. Por outro lado, em potenciais maiores que 0,4 V os catalisadores sem ferro reduzem oxigênio predominantemente para HO_2^- neste mesmo pH (**Fig. 26a**) e região de potencial. O **Anexo 2** apresenta o esquema do provável mecanismo reacional para as espécies apresentadas.

Tabela 12: Parâmetros eletroquímicos para a RRO dos catalisadores selecionados com carga de $1,0 \text{ mg}_{\text{cat}} \text{ cm}^{-2}_{\text{disco}}$ em um potencial de 0,7 V vs ERH em eletrólito ácido e alcalino.

Catalisadores	Número de elétrons	Porcentagem de H_2O_2 (%)	Tafel (mV dec^{-1})
	$n = \frac{ 4i_D }{ i_D + (i_R/N)}$	$\text{H}_2\text{O}_2(\%) = 100 \left(\frac{\frac{2i_R}{N}}{ i_D + \left(\frac{i_R}{N}\right)} \right)$	$\text{Log} = \left[\frac{(i * i_D)}{(i_D - i)} \right]$
H_2SO_4 (0,5 mol L⁻¹)			
WC@FeN _x /CN-HNO ₃ (800)	3,98	0,93	128
WC@FeN _x /CN-NH ₃ (700)	3,99	0,46	132
WC@FeN _x /CN-HNO ₃ -NH ₃ (700)	3,98	1,19	140
Pt(20)/C-Etek	3,99	0,30	123
NaOH (0,1 mol L⁻¹)			
WC@FeN _x /CN-HNO ₃ (800)	4,00	0,11	117
WC@FeN _x /CN-NH ₃ (700)	3,99	0,32	120
WC@FeN _x /CN-HNO ₃ -NH ₃ (700)	4,00	0,07	85
Pt(20)/C-Etek	3,99	0,21	81

Fonte: Próprio autor.

A **Figura 27** mostra os gráficos de Tafel para a reação de redução de oxigênio nos diferentes catalisadores e em Pt/C nos meios ácido e alcalino, as quais foram traçadas corrigindo as densidades de corrente pelas perdas por transporte em massa [4], em meios ácidos em comparação com Pt/C. Os resultados na **Fig. 27b** confirmam atividades significativamente superiores dos materiais em eletrólito alcalino. Conforme apresentado na **Tabela 12**, valores dos coeficientes de Tafel de $\sim 128 \text{ mV dec}^{-1}$, $\sim 132 \text{ mV dec}^{-1}$, $\sim 140 \text{ mV dec}^{-1}$ (meio ácido) e $\sim 117 \text{ mV dec}^{-1}$, $\sim 120 \text{ mV dec}^{-1}$ e $\sim 85 \text{ mV dec}^{-1}$ (meio alcalino) são obtidos para a RRO nos catalisadores

WC@FeN_x/CN-HNO₃(800), WC@FeN_x/CN-NH₃(700) e WC@FeN_x/CN-HNO₃-NH₃(700), respectivamente. Esses valores estão na mesma faixa daqueles observados para a platina (120 mV dec⁻¹) em potenciais onde a superfície do eletrodo apresenta pouca cobertura por espécies reacionais intermediárias da superfície da Pt [91]. Essa semelhança pode indicar a ocorrência de mecanismo reacional, ordens de reação e de etapa determinante de velocidade para ambos os tipos de catalisadores nos eletrólitos ácido ou alcalino, ao menos quando catalisadores contendo Fe-N_x dopados com nitrogênio são considerados [22,91].

Figura 27: Gráfico de Tafel corrigido pelo transporte de massa da RRO dos catalisadores WC@FeN_x/CN-HNO₃(800), WC@FeN_x/CN-NH₃(700) e WC@FeN_x/CN-HNO₃-NH₃(700): (a) eletrólito ácido; (b) eletrólito alcalino. Área de eletrodo do disco EDAR de 0,196 cm².

Fonte: Próprio autor.

4.2.2.3 Ensaios de estabilidade dos melhores eletrocatalisadores

Para que um eletrocatalisador seja considerado viável para aplicações práticas, é necessário que apresente atividade catalítica adequada e que seja estável por longos períodos de tempo. Neste do trabalho, uma investigação preliminar da estabilidade eletrocatalítica foi realizada com os materiais mais representativos nos eletrólito ácido (WC@FeN_x/CN-HNO₃(800)) e alcalino (WC@FeN_x/CN-HNO₃-NH₃(700)). Os eletrodos foram ciclados entre 0,6 - 1,0 V (vs. ERH) a uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ durante 5 mil ciclos em ambos os

eletrólitos, que corresponde a um protocolo de teste de estabilidade bem estabelecido na literatura [83]. A **Figura 28** mostra os resultados de polarização frente a RRO, obtidas antes e depois das ciclagens nos eletrólitos ácido e alcalino. Desempenho e estabilidade adequados são evidenciados pelo aparecimento de diferenças extremamente pequenas nas curvas de polarização da RRO obtidas antes e após as ciclagens, o que indica que esses eletrocatalisadores podem ser considerados promissores para investigações futuras em aplicações práticas [23].

Figura 28: Curvas da voltametria linear antes e após a ciclagem de potencial: (a) WC@FeN_x/CN-HNO₃(800) em eletrólito ácido de 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄; (b) WC@FeN_x/CN-HNO₃-NH₃(700) em eletrólito alcalino de 0,1 mol L⁻¹ NaOH. Carga: 2,0 mg_{cat} cm⁻²_{disco}. Experimento realizado de EDAR com velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹. Velocidade de rotação 400 rpm. Área do eletrodo de 0,196 cm².

Fonte: Próprio autor.

4.3 Eletrocatalisadores com Metais de Transição Fe-N_x/C com e sem Nitretação

4.3.1 Caracterização física

4.3.1.1 Análise espectroscópica na região do infravermelho de suportes e catalisadores

O grupo de carbonos utilizados para a preparação dos eletrocatalisadores foi inicialmente tratado com ácido clorídrico, com o intuito de promover modificações nos grupos superficiais o que tem sido considerado importante para o processo de

nitretação. Nestes termos foram feitas caracterizações dos grupos funcionais presentes na superfície dos carbonos tratados, assim como dos catalisadores produzidos durante os dois processos pirolíticos. A **Figura 29** apresenta os espectros vibracionais dos suportes de carbonos Vulcan, Monarch 1000 e Ketjenblack, como também dos catalisadores sintetizados. As bandas observadas nos carbonos Vulcan e Ketjenblack estão mais evidentes que aquelas do carbono Monarch 1000, **Fig. 29a**.

Na faixa entre $3000 - 3700\text{ cm}^{-1}$ aparecem as vibrações (O-H) da molécula de água adsorvida [139–141]. Os suportes Vulcan e Ketjenblack apresentam uma banda pouco intensa em 2924 cm^{-1} , compreendida na região entre $3012 - 2796\text{ cm}^{-1}$, que é atribuída às vibrações simétricas e assimétricas de (C-H) em grupos CH_3 e CH_2 [140,141]. O pico em 2376 cm^{-1} é atribuído ao CO_2 adsorvido na superfície dos carbonos, sendo mais evidentes nos suportes Vulcan e Ketjenblack [142], ao contrário do Monarch 1000. Os suportes Vulcan, Monarch e Ketjenblack apresentaram picos em 1639 , 1639 e 1634 cm^{-1} , respectivamente, na região entre $1527\text{--}1712\text{ cm}^{-1}$, referente à presença de grupo quinona (C=O) ou atribuído a frequência de estiramento de anéis aromáticos, com aumento na intensidade de grupos ceto-enol [141,143–146]. O carbono Monarch 1000 apresenta ainda um pico adicional em 1620 cm^{-1} pode ser devido ao estiramento do grupo C=C [147]. Uma pequena região entre $1300 - 1400\text{ cm}^{-1}$, apresenta uma banda em 1385 cm^{-1} atribuído ao carbonato (CO_3^{2-}) comum a todos suportes [148]. A estrutura quinona (Q) característico em todos suportes de carbonos apresentaram uma banda em 1138 cm^{-1} , com ligação N=Q=N [140]. A região entre $437 - 517\text{ cm}^{-1}$ dos carbonos Vulcan e Ketjenblack com banda correspondente em 478 cm^{-1} , é referente piridilazo- N_3 [149], mas um pico muito pequeno para o Monarch 1000.

Sobre os carbonos suportes foram impregnados o complexo $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}$ tratados térmicamente em atmosfera de N_2 e em seguida em NH_3 , para formar duas séries de eletrocatalisadores quimicamente distintos. Os espectros de infravermelho destes catalisadores são apresentados nas **Figuras 29bc**, respectivamente. Para os catalisadores após o primeiro tratamento pirolítico (**Fig. 29b**) notou-se bandas comuns aos suportes de carbonos, exceto pelo surgimento de picos bastante evidentes para os catalisadores FeN_x/KB e $\text{FeN}_x/\text{M1000}$ em 494 cm^{-1} e 988 cm^{-1} .

Figura 29: Espectros vibracionais na região do infravermelho: (a) suporte de carbono Vulcan XC 72, Ketjenblack e Monarch 1000; Catalisadores com o primeiro tratamento térmico em N_2 : (b) FeN_x/Vu , $FeN_x/M1000$, FeN_x/KB ; O segundo tratamento térmico em NH_3 : (c) $FeN_x/Vu-N$, $FeN_x/M1000-N$, $FeN_x/KB-N$. Experimentos em pastilhas de KBr.

Fonte: Próprio autor.

A banda em 494 cm^{-1} pode ser atribuída a vibração de Fe-oxigênio (Fe-O) que ocorre entre $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ [150]; tal vibração não foi observada para o catalisador com carbono Vulcan. Porém, para os catalisadores após a nitretação

com amônia (**Fig. 29c**), apenas FeN_x/KB apresentou uma pequena banda em 482 cm^{-1} eventualmente associada ao FeO . Todos catalisadores nitretados apresentam picos na região entre $500\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, atribuída a vibração metal-nitrogênio (M-N) [150], que concordam com os dados da DRX, que evidenciam o surgimento de novas espécies nitrogenadas como Fe-N. A região entre $840\text{-}1037\text{ cm}^{-1}$ é referente a ligação (N-N), sendo que os catalisadores após o primeiro tratamento apresentaram uma banda em 988 cm^{-1} [151], exceto para o FeN_x/Vu .

4.3.1.2 Análises por difração de raios x (DRX)

Para a caracterização estrutural dos suportes de carbonos Vulcan, Monarch 1000 e Ketjenblack EC-600JD foram realizadas análises por Difração de raios x, sendo os resultados apresentados na **Figura 30a**. Os suportes apresentam os picos de difração dos negros de carbonos em 25° e $43,6^\circ$ que são atribuídos aos planos cristalográficos característicos em (002) e (100) [85–87]. É interessante notar que o carbono Monarch 1000 apresenta bandas ligeiramente mais larga nos planos (002) e um pico um pouco mais destacado em (100), sugerindo a presença de um maior grau de desorganização espacial para esse carbono.

As **Figuras 30bc** apresentam os padrões de difração para os catalisadores FeN_x/C obtidos pela mescla dos carbonos com o íon complexo nitrogenado após ambos os tratamentos térmicos. A **Figura 30b** apresenta os resultados para os catalisadores FeN_x/Vu , FeN_x/KB e $\text{FeN}_x/\text{M1000}$, onde são evidenciados os picos correspondentes as espécies Fe_3C , Fe_3N e Fe, comuns em todos catalisadores após o primeiro tratamento térmico. O carbeto de ferro (Fe_3C) é relacionado com o padrão de DRX em $42,8^\circ$ referente ao plano cristalográfico (211) JCPDS: 65-2412 [152], enquanto o nitreto de ferro (Fe_3N , pico em $43,7^\circ$) apresenta uma menor intensidade para o catalisador preparado com o carbono Vulcan e está relacionado com plano cristalográfico (111) com padrão JCPDS 49-1664 [152]. O pico de ferro metálico (Fe) em $44,8^\circ$ refere-se ao plano cristalográfico (002), padrão PCJDS: 71-4409 [93,152,153].

Figura 30: Difratomogramas dos suportes de carbonos: (a) Vulcan XC 72, Ketjenblack EC-JD6000, Monarch 1000. Os catalisadores sem amônia: (b) FeN_x/Vu , FeN_x/KB e $\text{FeN}_x/\text{M1000}$. Catalisadores com amônia: (c) $\text{FeN}_x/\text{Vu-N}$, $\text{FeN}_x/\text{KB-N}$ e $\text{FeN}_x/\text{M1000-N}$.

Fonte: Próprio autor.

A **Figura 30c** apresenta os resultados de DRX para os catalisadores obtidos após o segundo tratamento térmico em NH_3 , correspondendo, portanto, aos seguintes catalisadores $\text{FeN}_x/\text{Vu-N}$, $\text{FeN}_x/\text{KB-N}$ e $\text{FeN}_x/\text{M1000-N}$. Nota-se que as espécies de ferro presentes nas superfícies dos catalisadores após o primeiro tratamento térmico (**Fig. 30b**) originam novos sítios ativos após o tratamento com amônia. Os padrões de DRX dos catalisadores $\text{FeN}_x/\text{M1000-N}$ e $\text{FeN}_x/\text{Vu-N}$ apresentam pico em $42,7^\circ$ referente ao $\text{Fe}_2\text{N}_{0,94}$ (PDF# 86-1025). Por outro lado,

todos os catalisadores apresentaram picos relativos ao FeN_x em $36,2^\circ$ com padrão de DRX com PDF# 88-2153. Finalmente, destaca-se que o catalisador $\text{FeN}_x/\text{M1000-N}$ apresentou um pico em $35,5^\circ$, possivelmente relacionado com a presença de Fe_3O_4 (PDF# 75-33).

4.3.1.3 Análises por espectroscopia Raman

Sendo esta uma técnica extremamente eficaz para determinação do grau ordem e desordem dos sistemas carbonosos, a espectroscopia Raman foi aplicada para determinar o grau de defeitos na estrutura dos carbonos tratados por ácidos e dos eletrocatalisadores submetidos aos dois procedimentos pirolíticos, com nitrogênio e amônia [80]. As **Figuras 31a-c e Tabela 13**, mostram os resultados destas análises. A **Figura 31a** evidencia as duas bandas espectroscópicas típicas de Raman, banda D (desordem) e banda G (grafitização ou ordem) para os materiais carbonosos [80]. Notou-se que o grau de desordem dos carbonos segue a ordem crescente de Vulcan < Monarch < Ketjenblack, conforme indicado pelas razões das intensidades integradas dos picos (I_D/I_G) para 1,13, 1,25 e 1,27, respectivamente. Isto mostra que o tipo de carbono, a extensão da grafitização e o tipo de tratamento do material modifica o grau de desordem dos carbonos. O carbonos Ketjenblack e Monarch 1000 apresentam estruturas bastante desorganizadas após o tratamento, apresentando elevado número de defeitos intrínsecos no plano basal da estrutura carbônica, o que os tornam em princípio mais favoráveis para aplicação eletroquímica que o carbono Vulcan.

As **Figuras 31b-c** mostram os dados de Raman para os eletrocatalisadores contendo Fe-N_x antes e após a nitretação. Conforme mencionado anteriormente os picos em $1326 - 1333 \text{ cm}^{-1}$ (banda D) correspondem às vibrações dos átomos de carbono com hibridização característica sp^2 dos anéis aromáticos, e a banda G (picos entre $1585-1590 \text{ cm}^{-1}$) são atribuídos ao espalhamento do modo E_{2g} pelo estiramento da hibridação sp^2 do carbono no anel aromático [62,129]. Nota-se que a razão das intensidades integradas (I_D/I_G , **Tabela 13**) de todos eletrocatalisadores são superiores às dos suportes de carbono, o que sugere que estes materiais apresentam maiores defeitos intrínsecos em suas estruturas. Os resultados destacam a importância do grau de desordem dos suportes, que de fato determina a

sequência de desordem estrutural dos catalisadores após o primeiro tratamento térmico (N_2).

Figura 31: Resultados da Espectroscopia Raman: (a) Vulcan XC 72, Ketjenblack EC-6000JD e Monarch 1000. Os catalisadores sem amônia: (b) FeN_x/Vu , FeN_x/KB e $FeN_x/M1000$. Catalisadores com amônia: (c) $FeN_x/Vu-N$, $FeN_x/KB-N$ e $FeN_x/M1000-N$.

Fonte: Próprio autor.

Por outro lado, após o segundo tratamento térmico (com amônia) há também um aumento no grau de desordem. Isso indica que os materiais dopados com amônia apresentam um maior grau de defeitos na estrutura do plano basal dos

carbonos [135]. Além disso, o tratamento com amônia pode favorecer a formação de sítios ativos, ou seja, estruturas M-N₂ e aperfeiçoar a transferência de elétrons para a RRO [131], destacando-se o FeN_x/M1000-N que apresentou o maior número de defeitos na estrutura.

A **Tabela 13** mostra os resultados dos cálculos realizados para avaliar os tamanhos dos cristais (L_a) dos carbono e dos correspondentes eletrocatalisadores, os quais foram determinados usando os valores das relações I_D/I_G , conforme procedimento descrito na literatura [80]. Como esperado, os dados sugerem uma proporcionalidade inversa entre (I_D/I_G) e (L_a). Assim, verifica-se que todos os carbonos registraram maior tamanho do cristal (L_a) que os correspondentes catalisadores. Uma tendência observada para os catalisadores é que após o segundo tratamento térmico todos apresentam menor tamanho de cristalito, em particular o catalisador FeN_x/M1000-N.

Tabela 13: Espectroscopia Raman dos suportes e eletrocatalisadores com correspondente intensidade das bandas D e G, razão da intensidade (I_D/I_G) e tamanho dos cristais.

Catalisadores	Posição do pico		Razão de intensidade Integrada	Tamanho do cristal
	D (cm ⁻¹)	G (cm ⁻¹)		
Vulcan XC 72	1.341	1.594	1,13	3,89
Ketjenblack EC600-JD	1.326	1.584	1,27	3,46
Monarch 1000	1.332	1.593	1,25	3,52
Fe-N_x/Vu	1.328	1.585	1,29	3,41
Fe-N_x/Vu-N	1.332	1.586	1,36	3,24
Fe-N_x/KB	1.329	1.587	1,33	3,31
Fe-N_x/KB-N	1.326	1.590	1,43	3,08
Fe-N_x/M1000	1.333	1.590	1,32	3,33
Fe-N_x/M1000-N	1.321	1.588	1,57	2,80

Fonte: Próprio autor.

4.3.1.4 Análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A **Figura 32** mostra as imagens obtidas pelo MET dos carbonos e catalisadores antes e após o tratamento com amônia. Deve-se notar que as **Figuras 32a-c** apresentam as imagens dos três tipos de carbonos, sendo o tamanho das partículas uma das propriedades mais importantes dos carbonos para aplicação na eletroquímica da RRO, isto pode influenciar diretamente a área ativa e consequentemente a atividade catalítica global [24,26].

As **Figuras 32d-f** apresentam as micrografias para os eletrocatalisadores após incorporação do íon complexo $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}$ sobre os suportes de carbonos e o primeiro tratamento pirolítico (N_2). Nota-se que em geral, o tamanho médio das partículas aumentaram após a incorporação do Fe-N_x , sendo que o catalisador preparado com o Ketjenblack apresentou a menor variação de tamanho, seguido pelos carbonos Vulcan e Monarch. As imagens sugerem a formação de aglomerados com estruturas que podem conter carbono, carbeto e nitretos de ferro, além de espécies de Fe metálico, confirmado pelas análises de raios x. As **Figuras 32g-i** são referentes aos catalisadores nitretados com amônia, cujas micrografias indicam aumento adicional no tamanho das partículas. Neste caso, os resultados sugerem um aumento no tamanho da seguinte forma carbono < catalisador < catalisador-N.

Figura 32: Imagens do MET dos carbonos: (a) Monarch 1000 (b) Ketjenblack (c) Vulcan. Catalisadores: (d) $\text{FeN}_x/\text{M1000}$ (e) FeN_x/KB (f) FeN_x/Vu (g) $\text{FeN}_x/\text{M1000-N}$ (h) $\text{FeN}_x/\text{KB-N}$ (i) $\text{FeN}_x/\text{Vu-N}$.

Fonte: Próprio autor.

4.3.1.5 Análise por energia dispersiva de raio x (EDX)

Os resultados das análises por energia dispersiva de raios x (EDX) relativas determinação da composição atômica média aproximada dos catalisadores estão apresentados na **Tabela 14**.

Tabela 14: Composição dos catalisadores das análises de XPS e EDX.

Catalisadores	Composição Atômica (XPS) (%)				Composição Atômica (EDX) (%)			
	C 1s	O 1s	N 1s	Fe 2p	C	O	N	Fe
FeN _x /Vu	90	6	3	1	91	8	-	1
FeN _x /Vu-N	91	6	2	1	91	8	-	1
FeN _x /M1000	90	5	4	1	91	8	-	1
FeN _x /M1000-N	93	4	2	1	91	7	-	2
FeN _x /KB	92	5	2	1	91	8	-	1
FeN _x /KB-N	90	8	1	1	90	8	-	2

Vu: Vulcan XC 72; M1000: Monarch 1000; KB: Ketjenblack EC-600JD.

Fonte: Próprio autor.

O percentual de Fe observado pelo EDX resultou da ordem de 1-2 at% em todos catalisadores, portanto significativamente menores que os esperados (5 at%). Apesar destes baixos valores, as composições foram consideradas satisfatórias para

os propósitos da presente investigação, porém sugerem um campo aberto à pesquisa de catalisadores com maiores teores de Fe.

4.3.1.6 Análise por espectroscopia de fotoelétrons de raios x (XPS)

Medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x (XPS) foram usadas para analisar a composição química superficial dos catalisadores sintetizados com vários carbonos e dois tratamentos térmicos, em termos dos átomos de C, O, N e Fe. A **Figura 33a e a Tabela 14** apresentam os espectros de "survey" e as correspondentes composições atômicas obtidas por estes resultados para todos os catalisadores. Estes dados mostram que a composição atômica dos elementos C, N, O e Fe estão em boa concordância com as análises de EDX,

As **Figuras 33b-g** mostram os espectros de XPS deconvoluídos para o N 1s dos eletrocatalisadores FeN_x/M1000, FeN_x/KB, FeN_x/Vu, FeN_x/M1000-N, FeN_x/KB-N, FeN_x/Vu-N, nas diferentes bandas correspondentes ao nitrogênio piridínico, pirrólico, grafítico, óxidos, espécies nitrilo (CN) e Fe-N [34,91,104–107,154–156]. Espécies diferentes de nitrogênio implicam na existência de ambientes químicos distintos que modificam a densidade eletrônica dos átomos de carbonos vizinhos, que podem levar a atividades eletrocatalíticas diferenciadas. Contudo, a atividade catalítica é diretamente dependente do tipo nitrogênio e este por sua vez, depende do pH [79]. Recentemente, Guo et al. propôs que o nitrogênio responsável pelos sítios ativos para a RRO em eletrólito ácido está na forma N-piridínico [108]. Por outro lado, tem sido proposto que duas espécies de nitrogênio favorecem a redução do oxigênio por um mecanismo de quatro elétrons para a formação de água, que são os grupos N-piridínico e N-pirrólico, enquanto que, para o mecanismo por dois elétrons, os responsáveis são os grupos N-grafíticos e óxidos-N [109,110].

Os espectros do XPS apresentam diferenças significativas nas bandas do N 1s do primeiro para o segundo tratamento pirolítico. No primeiro tratamento as bandas são basicamente N-pirrólico, N-piridínico, N-grafítico, óxidos-N e espécies Fe-N, com destaque para as espécies N-grafíticas e piridínicas para os catalisadores sem tratamento com NH₃ preparados com os carbonos Monarch 1000 e Ketjenblack. Em contra partida, o tratamento com NH₃ favorece a formação de novas espécies, e reduzem a quantidade das outras. Para o catalisador sem tratamento com NH₃ (FeN_x/M1000) a espécie de N-piridínico foi diminuída para dar origem a espécie

nitrilo (CN), e aumentar substancialmente o teor de Fe-N. Pode-se inferir que esse aumento deve contribuir de forma direta para o melhor desempenho do catalisador para a RRO, haja visto que o aumento do número de estruturas Fe-N, favorece a coordenação do metal Fe com nitrogênio [156]. Para o catalisador FeN_x/KB-N a modificação foi em relação ao aumento do teor de FeN_x e a redução dos grupos piridínicos. Também, no geral, ocorreu aumento em número dos óxidos-N em todos catalisadores (**Figura 33b-g e Tabela 15**).

As **Figuras 33h-m** apresentam as deconvoluções de alta resolução para o Fe 2p, nos orbitais Fe 2p_{3/2} e Fe 2p_{1/2}, presentes nas regiões de baixa e altas energia, respectivamente. O pico em aproximadamente 708,0 – 709,8 eV na região do Fe 2p_{3/2} é atribuído ao Fe²⁺ que pode estar associado a formação do óxido misto Fe₃O₄ [157]. Já os picos em 708,6 – 708,8 eV evidenciam a presença de Fe²⁺ formando FeO, o qual por sua vez contribui para a formação dos óxidos mistos, sendo isto comprovado pelos dados da DRX. Os picos observados em 710,8 - 711,1 eV (Fe 2p_{3/2}) e 723,8 - 724,6 eV (Fe 2p_{1/2}) são atribuídos à presença de Fe³⁺, sugerindo a formação de estruturas Fe-N_x e Fe₃C, além do Fe₃O₄ cujos elétrons são coordenados com Fe [7,131,156]. Os picos satélites observados em (714,8 eV - 719,4 eV) são associados a Fe²⁺ e Fe³⁺, respectivamente [7,113,114,116,132].

Figura 33: Espectros de alta resolução de XPS para os catalisadores FeN_x/M1000, FeN_x/KB, FeN_x/Vu, FeN_x/M1000-N, FeN_x/KB-N e FeN_x/Vu-N: (a) Survey, N 1s (b-g) e Fe 2p (h-m).

Fonte: Próprio autor.

Tabela 15: Energias de ligação (eV) de C 1, W 4f, N 1s e O 1s dos catalisadores WC@FeN_x/CN-HNO₃(800), WC@FeN_x/CN-NH₃(700) e WC@FeN_x/CN-HNO₃-NH₃(700) determinados por análises XPS.

	Dados da varredura de alta resolução do XPS					
	N 1s					
	Fe-N	N-Piridínico	NC	N-Pirrólico	N-Grafítico	Óxidos-N
FeN _x /Vu	397,9(32)	-	-	400,0(53)	-	404,0(15)
FeN _x /Vu-N	397,3 (4)	398,1 (35)	-	-	400,7(43)	404,0 (18)
FeN _x /KB	-	398,2 (49)	-	-	400,6 (32)	404,2(15)/ 408,7(4)
FeN _x /KB-N	397,8 (31)	398,8 (13)	-	-	400,6 (34)	403,2 (22)
FeN _x /M1000	397,8 (8)	398,2 (38)	-	-	400,4(44)	403,9(10)
FeN _x /M1000-N	397,9(32)	-	399,0 (10)	-	400,6(32,0)	403,6 (26)
	Fe 2p					
	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe ³⁺	
	(2p _{3/2})	(2p _{3/2})	P. Satellite	P. Satellite	(2p _{1/2})	
FeN _x /Vu	708,0 (15)/					
	709,8 (15)	711.1 (70)	715.0	719.2	725.4	
FeN _x /Vu-N	709,7(10)	710,8 (90)	715.9	718.9	725.6	
FeN _x /KB	707,6(7)/ 709,5(22)	711,1(71)	715,4	718,8	723,8	
FeN _x /KB-N	709,6(34)	711,2(66)	714,8	718,8	724,5	
FeN _x /M1000	709,2(21)	711,0(79)	715,2	719,4	724,0	
FeN _x /M1000-N	707,6(8) / 709,9(29)	711,2(63)	715,6	718,9	724,2	

Fonte: Próprio autor.

4.3.2 Medidas Eletroquímicas

4.3.2.1 Resultados para os suportes de carbono

Os suportes de carbonos tratados com HCl 1 mol L⁻¹ foram caracterizados por voltametria cíclica em eletrólito de ácido H₂SO₄ 0,50 mol L⁻¹ saturado com Ar ou O₂ a 20 mV s⁻¹ entre 0 e 1,0 V vs ERH com carga de 0,95 mg cm⁻², sendo estes

resultados mostrados nas **Figuras 34a-b**. As respostas da VC para os carbonos Vulcan e Ketjenblack em atmosfera de Ar para esses substratos indicam a ausência de qualquer pico redox. No entanto, em presença de oxigênio, correntes de redução são registradas, comprovando uma certa atividade catalítica dos materiais para a RRO. Em contrapartida, o carbono Monarch 1000, **Figura 34c**, em presença de Ar e O_2 apresenta processos redox com pico anódico em 0,63 (V vs ERH) e catódico em 0,53 (V vs ERH), que é atribuído à oxi-redução de hidroxiquinona/quinona, que são grupos presentes nas superfícies dos materiais [40]. Para a reação de redução de oxigênio os potenciais de início da reação (E_o) variam dependendo do pré-tratamento e das características intrínsecas de cada suporte de carbono, seguindo a ordem Vulcan < Ketejenblack < Monarch, porém todos localizados em uma região de baixo interesse prático.

Figura 34: Voltamograma cíclico dos suportes de carbonos: (a) Vulcan XC 72 (b) Ketjenblack EC-600JD (c) Monarch 1000. A área do eletrodo de disco de $0,196 \text{ cm}^2$. A temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Fonte: Próprio autor.

4.3.2.2 Estudo dos catalisadores com carbonos M-N_x/C

Sobre os suportes de carbonos mencionados anteriormente foram incorporadas as estruturas FeN_x e N/C para produzir os catalisadores FeN_x/M1000, FeN_x/KB, FeN_x/Vu, FeN_x/M1000-N, FeN_x/KB-N, FeN_x/Vu-N. Sabe-se da literatura que a carga do material no eletrodo pode modificar o caminho reacional e alterar a atividade catalítica [77,79]. Assim, o catalisador FeN_x/M1000 foi escolhido para fazer o estudo do efeito da carga de material no disco (a qual determina a espessura da camada catalítica) em eletrólito de ácido sulfúrico, empregando três cargas distintas (0,1; 0,5 e 0,95 mg_{cat} cm⁻²_{disco}).

Figura 35: Curvas de polarização da reação de redução de oxigênio para o eletrocatalisador FeN_x/M1000, corrente do anel e inserido o teor de peróxido de hidrogênio. Velocidade de varredura: 5 mV s⁻¹ e velocidade de rotação (v): 400 rpm. Área de eletrodo de disco EDAR de 0,196 cm². A temperatura de 25 °C ± 0,1 °C. N = 0,36. Área do eletrodo 0,196 cm².

Fonte: Próprio autor.

As respostas experimentais relativas às curvas de polarização de estado estacionário estão apresentadas na **Figura 35**, onde nota-se que a densidade de corrente no disco aumenta com o acréscimo das cargas. Deve-se notar que cargas maiores que 0,95 mg_{cat} cm⁻²_{disco} resultaram em alta instabilidade mecânica da camada ativa portanto produziam respostas inconclusivas. Todas as cargas do catalisador estudadas levaram a baixíssimas correntes no anel evidenciando a produção de baixos teores de peróxidos, **inserto da Figura 35**. Nota-se que, para

carga de $0,95 \text{ mg cm}^{-2}$, houve menor formação de peróxido aproximadamente 1% e melhor atividade catalítica para todos os catalisadores investigados. Assim, as demais avaliações eletroquímicas foram realizadas com a carga de $0,95 \text{ mg}_{\text{cat}} \text{ cm}^{-2}_{\text{disco}}$.

Assim, as atividades eletrocatalíticas dos eletrocatalisadores com carga no disco de $0,95 \text{ mg}_{\text{cat}} \text{ cm}^{-2}_{\text{disco}}$, foram primeiramente avaliadas pelo método da voltametria cíclica, sendo estes resultados apresentados nas **Figuras 36a-f**, para os catalisadores $\text{FeN}_x/\text{M1000}$, FeN_x/KB , FeN_x/Vu , $\text{FeN}_x/\text{M1000-N}$, $\text{FeN}_x/\text{KB-N}$, $\text{FeN}_x/\text{Vu-N}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , a 20 mV s^{-1} . Aqui nota-se que todos os catalisadores com e sem tratamento com amônia apresentaram picos redox, atribuídos ao processo redox hidroxiquinona/quinona [40]. Na presença de O_2 há um aumento das correntes nas regiões dos picos catódicos dos pares redox, o que é uma indicação da ocorrência da RRO nestes potenciais. Por outro lado, as respostas das VC mostram claramente a tendência de aumento da atividade catalítica após o tratamento com amônia.

Figura 36: Voltamogramacíclico dos eletrocatalisadores em eletrólito de H_2SO_4 saturado em oxigênio ou argônio com carga de $0,95 \text{ mg}_{\text{cat}} \text{ cm}^{-2}_{\text{disco}}$: (a) FeN_x/Vu (b) $\text{FeN}_x/\text{Vu-N}$ (c) FeN_x/KB (d) $\text{FeN}_x/\text{KB-N}$ (e) $\text{FeN}_x/\text{M1000}$ e (f) $\text{FeN}_x/\text{M1000-N}$. A área do eletrodo de disco de $0,196 \text{ cm}^2$. A temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Fonte: Próprio autor.

Estudo mais apropriado da atividade catalítica frente a RRO destes catalisadores foi realizado em solução de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ saturada com O₂ por meio do levantamento das curvas de polarização de estado estacionário. Resultados para os diversos catalisadores estão apresentados na **Figura 37**, para carga catalisador de 0,95 mg cm⁻², velocidade de varredura em 5 mV s⁻¹ e com a velocidade do eletrodo rotatório variando de 225 a 2025 rpm. Os resultados da **Fig. 37** apresentam perfis típicos para as curvas de polarização observadas em uma vasta gama de catalisadores, que incluem materiais nobres e não nobres. Nos menores sobrepotenciais, em todos os casos, o processo eletródico é exclusivamente controlado pela cinética de transferência de carga, porém, na medida em que o sobrepotencial aumenta a velocidade do processo passa a ser progressivamente influenciada pela velocidade de transferência de massa, cujo efeito diminui com o aumento da velocidade de rotação. Em altos sobrepotenciais,

em todas as velocidades de rotação, o processo atinge controle difusional observando-se então as densidades de correntes limites difusionais.

Figura 37: Curvas de polarização para os catalisadores sintetizados: (a) FeN_x/Vu (b) $\text{FeN}_x/\text{Vu-N}$ (c) FeN_x/KB (d) $\text{FeN}_x/\text{KB-N}$ (e) $\text{FeN}_x/\text{M1000}$ e (f) $\text{FeN}_x/\text{M1000-N}$. Eletrodo de disco rotatório (EDR). O diâmetro do disco de carbono vítreo é de 5 mm (área de $0,196 \text{ cm}^2$).

Fonte: Próprio autor.

Exemplos de gráficos de Levich (j_{disco} vs $\omega^{1/2}$), para $E = 0,25$ V vs. ERH obtidos para os catalisadores nitretados com NH_3 são apresentados na **Figura 38**, onde se inclui o resultado obtido para a Pt/C nas mesmas condições, para fins de comparação. Nota-se que apenas os resultados obtidos para Vu-N e para Pt/C houve uma correspondência adequada com o comportamento linear em todo o domínio de velocidade de rotação previsto pelas **equações (13 e 14)** de Levich:

$$j_d = B \omega^{1/2} \quad (13)$$

$$B = 0,62 n F A D^{2/3} \nu^{-1/6} C^* \quad (14)$$

válida para fluxo laminar do eletrólito contendo O_2 ao longo do eletrodo de disco contendo o filme do material catalítico. Nesta equação onde j_d é a densidade de corrente limite difusional (mA cm^{-2}), B é o coeficiente de Levich ($\text{mA cm}^{-2} \text{rpm}^{-1/2}$), n é o número de elétrons envolvidos por molécula de espécie reagente (mol^{-1}), F é a constante de Faraday (C mol^{-1}), D é o coeficiente de difusão da espécie reagente ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), ν é a viscosidade cinemática do meio ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), C^* é a concentração da espécie reagente no seio da solução (mol cm^{-3}) e ω é a velocidade angular (rpm).

Figura 38: Gráfico de Levich para a RRO de electrocatalisadores $\text{FeN}_x/\text{M1000-N}$, $\text{FeN}_x/\text{Vu-N}$ e Pt/C. Carga do catalisador de $0,95 \text{ mg cm}^{-2}$. Eletrodo de anel rotatório (EDR). Eletrólito $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , saturado com O_2 por 30 min. O diâmetro disco de carbono vítreo é de 5 mm (área de $0,196 \text{ cm}^2$). Temperatura do eletrólito em $25^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Fonte: Próprio autor.

Assim, por esta análise conclui-se que para KB-N e M1000-N há um efeito claro de desvio da linearidade dos gráficos de Levich em altas velocidades de rotação o qual deve decorrer do aparecimento de fenômenos de turbulência no fluxo de eletrólito na interface eletrodo/solução certamente causados pela alta rugosidade destes eletrodos.

Uma comparação dos resultados das curvas de polarização obtidos para os diversos catalisadores é feita para velocidade de rotação de 400 rpm e velocidade de varredura do potencial de 5 mV s^{-1} , em eletrólito $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , saturado com O_2 por 30 min, conforme apresentada na **Figura 39**. Nota-se que tanto os catalisadores tratados como os não tratados termicamente em NH_3 apresentaram atividades bastante promissoras. Os potenciais de início da RRO (E_o) nos distintos electrocatalisadores FeN_x/Vu , $\text{FeN}_x/\text{Vu-N}$, FeN_x/KB , $\text{FeN}_x/\text{KB-N}$, $\text{FeN}_x/\text{M1000}$, $\text{FeN}_x/\text{M1000-N}$ resultaram 0,88 V; 0,92 V; 0,92 V; 0,96 V; 0,89 V; 0,94 V, e o potencial de meia onda ($E_{1/2}$) em 0,63 V; 0,67 V; 0,60 V; 0,68 V; 0,75 V e 0,77 V), respectivamente.

Estes resultados evidenciam duas tendências: a primeira é referente aos carbonos empregados nas sínteses, onde se observa que a atividade catalítica segue a ordem Vulcan < Ketjenblack < Monarch 1000, em concordância com os desempenhos dos carbonos após o tratamento com ácido clorídrico, **Figura 34**. A segunda tendência indicada pelos resultados obtidos é referente a eficiência do tratamento com NH_3 , nas condições empregadas neste trabalho, observando-se que este tratamento favoreceu o aumento da atividade catalítica para a RRO em todos os catalisadores (**Figura 39a-c**), com o catalisador $\text{FeN}_x/\text{M1000-N}$ apresentando-se mais ativo que todos os demais.

Todos os catalisadores apresentaram baixa formação de peróxido de hidrogênio, sendo encontrado um máximo de $\sim 5\%$ de H_2O_2 , para o catalisador FeN_x preparado com o carbono Vulcan. Nos demais casos, o teor de peróxido de hidrogênio formado foi mais baixo, sendo a menor taxa observada para $\text{FeN}_x/\text{M1000-N}$ que também é bastante menor quando comparada com as de outros catalisadores similares mencionados na literatura [22,35,93,158]. Estes resultados também mostram que todos os catalisadores sem e com tratamento em NH_3 reduzem o oxigênio preponderantemente via 4 elétrons até água, o que está em muito boa concordância com os seguintes fatos já relatados na literatura: (i) em potenciais acima de 0,75 V vs. ERH os catalisadores M- N_x catalisam a redução via

4e- [22]; (ii) eletrodos de M-N_x/C com altas cargas de material ativo apresentam maior probabilidade de que qualquer H₂O₂ formado seja reduzido a água, o que certamente corresponde aos casos aqui considerados [122]; (iii) catalisadores tratados a temperaturas igual ou superior a 800 °C formam estruturas M-N₂, que geram sítios altamente ativos para RRO, reduzindo o O₂ para H₂O, via 4 elétrons [29,32,49,51]

Figura 39: Curvas de polarização, oxidação do anel e porcentagem de H₂O₂ para os catalisadores sintetizados: (a) FeN_x/Vu, FeN_x/Vu-N e Pt/C-Etek (b) FeN_x/KB, FeN_x/KB-N e Pt/C-Etek (c) FeN_x/M1000 e FeN_x/M1000-N e Pt/C-Etek. O diâmetro disco de carbono vítreo é de 5 mm (área de 0,196 cm²). Temperatura do eletrólito em 25 °C ± 0,1 °C.

Fonte: Próprio autor.

Em resumo, neste trabalho as análises de raio x demonstram a presença Fe-N_x em todos os materiais aqui considerados, sendo este grupo certamente

responsável pela razoável atividade catalítica dos mesmos [40], conforme descrito acima. Os dados também indicam que após o tratamento com NH_3 houve mais formação de sítios ativos FeN_x , além de N/C, fato que explica o incremento da atividade frente a RRO em relação aos materiais não tratados. Informações na literatura tem confirmado o aumento da eficiência de materiais carbonosos decorrente do tratamento térmico com gás amônia sobre a atividade catalítica. Exemplos destes estudos compreendem os tratamentos com NH_3 , $\text{NH}_3\text{-Ar}$, $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{Ar}$ entre outros, em ampla faixa de temperaturas (300 - 1200 °C) e em uma larga janela de tempo (10 – 150 min) [18,25,37,38,41,131,159].

Por outro lado, neste trabalho, dentre os materiais tratados com NH_3 , o $\text{FeN}_x/\text{M1000-N}$ resultou o mais ativo para RRO. Várias propriedades específicas foram evidenciadas pelas técnicas de caracterização física, as quais podem auxiliar no entendimento deste fato: (1) trata-se do material em que a presença de Fe_3O_4 foi inequivocamente demonstrada, sendo esta espécie de óxido ativa eletroquimicamente em meio ácido, conforme observado em trabalhos prévios [160]; (2) a espectroscopia Raman evidenciou que este material apresenta o maior número de defeitos na estrutura, o que tem sido considerado importante para incrementar o desempenho cinético frente a RRO de materiais carbônicos; (3) Finalmente os dados voltamétricos sugerem que dentre os carbonos pré-tratados, o Monarch 1000 se destaca por apresentar maior área eletroquímica que os demais carbonos, o que certamente contribui para o aumento da atividade catalítica.

A **Figura 40** mostra os gráficos de Tafel construídos com as densidades de corrente corrigidas por transporte de massa [4], para a reação de redução de oxigênio nos diferentes catalisadores em meio ácido. Os resultados, consistentemente ao que já foi mencionado acima, expressam uma melhor atividade dos catalisadores tratados com amônia. Valores dos coeficientes de Tafel entre 90 - 120 mV/dec são obtidos para a RRO nestes catalisadores. Como no grupo anterior, esses valores estão na mesma faixa daqueles observados para de platina (120 mV dec^{-1}) em potenciais onde a superfície do eletrodo apresenta pouca cobertura por espécies de intermediárias reacionais na Pt [91]. Desta forma, também para os catalisadores deste grupo, esta semelhança dos valores dos coeficientes de Tafel indica a possibilidade de ocorrência dos mesmos mecanismos reacionais, mesmas

ordens de reação e mesmas etapas determinantes de velocidade para todos os tipos de catalisadores aqui comparados [22,91].

Figura 40: Gráfico de Tafel corrigido pelo transporte de massa da RRO dos catalisadores (a) FeN_x/Vu , $\text{FeN}_x/\text{Vu-N}$, (b) FeN_x/KB , $\text{FeN}_x/\text{KB-N}$, (c) $\text{FeN}_x/\text{M1000}$ e $\text{FeN}_x/\text{M1000-N}$. Eletrólito de $0,50 \text{ mol L}^{-1}$. Área de eletrodo do disco EDAR de $0,196 \text{ cm}^2$.

Fonte: Próprio autor.

A **Tabela 16** apresenta dados eletroquímicos importantes para os electrocatalisadores FeN_x/Vu , $\text{FeN}_x/\text{Vu-N}$, FeN_x/KB , $\text{FeN}_x/\text{KB-N}$, $\text{FeN}_x/\text{M1000}$ e $\text{FeN}_x/\text{M1000-N}$, com carga de $0,95 \text{ mg cm}^{-2}$ do catalisador. Os dados foram obtidos pela equação (11) para calcular o número de elétrons (n), e pela equação (12) para

calcular a porcentagem de peróxido de hidrogênio (H₂O₂). A partir desses cálculos, foram obtidos os números de elétrons transferidos por moléculas de O₂ para a RRO nos catalisadores. Os resultados obtidos são consistentes com os baixos níveis de peróxido de hidrogênio medidos nos potenciais 0,4 V e 0,7 V vs ERH (**Figs 39a-c**).

Tabela 16: Parâmetros eletroquímicos de catalisadores com carga 0,95 mg cm⁻².

Catalisadores	n° de elétrons		Percentual de H ₂ O ₂ (%)		Tafel (mV/dec)
	$n = \frac{ 4i_D }{ i_D + (i_R/N)}$		$H_2O_2(\%) = 100 \left(\frac{\frac{2i_R}{N}}{ i_D + \left(\frac{i_R}{N}\right)} \right)$		$Log = \left[\frac{(i * i_D)}{(i_D - i)} \right]$
	0,4 V	0,7 V	0,4 V	0,7 V	Tafel
FeN _x /Vu	3,94	3,93	3,1	3,5	101
FeN _x /Vu-N	3,95	3,94	2,3	3,0	94
FeN _x /KB	3,96	3,96	1,9	1,9	121
FeN _x /KB-N	3,98	3,99	1,0	0,2	106
FeN _x /M1000	3,99	3,99	0,6	0,5	91
FeN _x /M1000-N	3,99	3,99	0,7	1,0	111
Pt/C(20)-Etek	3,99	3,98	0,3	0,3	123

i_D: corrente limite; *i_R*: corrente do anel; *n* = número de elétrons; *N* = 0,36 (eficiência de coleta).

Fonte: Próprio autor.

4.3.2.3 Ensaios de estabilidade dos melhores eletrocatalisadores M-N_x/C

Os eletrocatalisadores FeN_x/M1000 e FeN_x/M1000-N que apresentaram os melhores desempenhos eletroquímico neste grupo foram investigados quanto sua estabilidade eletrocatalítica, usando procedimento similar ao reportado para os materiais do grupo anterior. Assim, os eletrodos foram ciclados entre 0,6 - 1,0 V (vs. ERH) a uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ durante 5 mil ciclos em eletrólito ácido. As **Figuras 41a-b** apresentam os resultados da polarização frente à RRO, antes e após os testes de estabilidade. Estes resultados denotam desempenho e estabilidade bastante adequados para o FeN_x/M1000-N, conforme evidenciado pela alta similaridade das curvas de polarização antes e após os 5.000 ciclos de potencial. Entretanto, o eletrocatalisador sem amônia apresentou maior desgaste quando comparado com o eletrocatalisador com amônia. Isso indica que o eletrocatalisador FeN_x/M1000-N pode ser considerado bastante promissor para aplicações práticas [23], apesar de que testes operacionais de durabilidade específicos ainda devem ser realizados, para confirmar os resultados aqui observados.

Figura 41: Curvas da voltametria linear antes e após a ciclagem de potencial: (a) $\text{FeN}_x/\text{M1000}$ e (b) $\text{FeN}_x/\text{M1000-N}$, em eletrólito ácido de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Carga: $0,95 \text{ mg}_{\text{cat}} \text{ cm}^{-2}_{\text{disco}}$. Experimento realizado com EDR com velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . Velocidade de rotação 400 rpm. Área do eletrodo de $0,196 \text{ cm}^2$.

Fonte: Próprio autor.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho as atividades catalíticas de três classes de catalisadores para reação de redução do oxigênio (RRO) foram investigadas em eletrólitos ácido e alcalino. A primeira classe compreendeu catalisadores híbridos formados por carbeto de tungstênio e carbono preparados com várias cargas (20, 30 e 40%) de WC/C, que foram usados para a ancoragem do íon complexo $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}$ e em seguida tratados termicamente a 700 e 800 °C em atmosfera de nitrogênio, para formar catalisadores do tipo WC/C-FeN_x. Para estes catalisadores, notou-se que o material mais ativo foi aquele formado por WC-FeN_x/C com 30 % de W/C e 5% de Fe pirolisado a 700 °C com a reação ocorrendo em meio alcalino, em cujo caso uma diferença de apenas cerca de 0,060 V no potencial de meia onda foi observada, em comparação com um catalisador de Pt/C padrão. Em todos os casos, os resultados tanto em meio ácido como alcalino indicaram a ocorrência de um mecanismo indireto para a RRO ($2e^- + 2e^-$), ou seja, primeiro o O₂ é reduzido para H₂O₂ e depois o H₂O₂ sofre redução adicional ao longo da camada catalítica para formar H₂O. Houve uma melhora significativa da eletrocatalise da RRO ao se incorporar as espécies de FeN_x e N/C, o que foi atribuído à presença da fração FeN_x em meio ácido e N/C em meio alcalino.

A segunda classe compreendeu o mesmo tipo de catalisadores híbridos, porém produzidos usando WC/C 30% que foi preparado com carbonos submetidos previamente a diferentes procedimentos de nitretação (por tratamentos com HNO₃, NH₃ e HNO₃/NH₃), formando-se então catalisadores WC/C-N_x-FeN_x. O desempenho destes materiais variou de acordo com o tipo de procedimento de nitretação, presença de ferro e tratamento térmico empregados. O alto desempenho deste grupo de materiais pode ser exemplificado pelo resultado obtido para WC@FeN_x/CN-NH₃(700) e WC@FeN_x/CN-HNO₃-NH₃(700) em meio alcalino, que apresentaram diferença no potencial de meia onda da curva de polarização para a RRO de apenas 0,04 V em relação ao do catalisador de Pt/C padrão. Em ambos eletrólitos ácido e alcalino, e similarmente a primeira série de eletrocatalisadores, os resultados denotaram ocorrência do mecanismo indireto para a RRO ($2e^- + 2e^-$), com $2e^-$ atribuído a estrutura WC e $2e^-$ atribuídos aos FeN_x e N/C dependendo do meio em questão. Assim, comparando as duas primeiras séries de

eletrocatalisadores, há uma clara constatação de que os tratamentos de nitretação melhoram a atividade catalítica dos materiais.

O terceiro grupo foi formado por catalisadores M-N/C usando três tipos diferentes de carbonos (Vulcan XC 72, Monarch 1000 e Ketjenblack EC-600JD). Estes foram mesclados com íon complexo $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}$ e posteriormente tratados termicamente a 800 °C em atmosfera de nitrogênio formando FeN_x/C e em seguida com amônia (NH_3) a 950 °C, para formar os catalisadores do tipo $\text{FeN}_x/\text{C-N}$. Todos os materiais tratados com NH_3 , apresentaram atividades para a RRO superiores às dos não tratados, destacando-se o $\text{FeN}_x/\text{M1000-N}$ que, por apresentar maior área específica e consequentemente maior número de centros de nitretação, resultou na maior atividade catalítica para a RRO em meio ácido (único meio empregado nestes estudos). Nos materiais não nitretados, grupos Fe-N_x e C/N foram considerados os centros ativos para a RRO. No entanto, os dados de XPS indicam que após o tratamento com NH_3 houve mais formação de sítios ativos Fe-N_x , além de N/C , fato que explica o incremento da atividade frente a RRO em relação aos materiais não tratados. Observou-se que os percentuais de peróxido de hidrogênio detectado no anel foram muito baixos em todos os casos, o que indica que o mecanismo reacional favorece predominantemente a redução da molécula de O_2 para formação de água. As três séries de eletrocatalisadores produzidas neste trabalho apresentaram boa atividade catalítica para a RRO, destacando-se os materiais da terceira série de eletrocatalisadores nitretados com NH_3 . Esses materiais altamente promissores devido aos seus potenciais elevados, baixa formação de peróxido e alta estabilidade catalítica apresentada.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HINRICH, R.A.; KLEINBACH, M.; BELICO, L. R. **Energia e meio ambiente**. São Paulo: Cengage Learning, 2012. p. 12.
- [2] TSAI, B.-H.; CHANG, C.-J.; CHANG, C.-H. Elucidating the consumption and CO₂ emissions of fossil fuels and low-carbon energy in the united states using lotka e volterra models. **Energy**, v. 100, p. 416–424, 2016.
- [3] TICIANELLI, E.A.; CAMARA, G.A.; SANTOS, L.G.R.A. Eletrocatalise das reações de oxidação e de redução de oxigênio. **Quimimica Nova**, v. 28, p. 664–669, 2005.
- [4] LEFÈVRE, M.; DODELET, J.P. Fe-based catalysts for the reduction of oxygen in polymer electrolyte membrane fuel cell conditions: determination of the amount of peroxide released during electroreduction and its influence on the stability of the catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 2749–2760, 2003.
- [5] LIU, S.H.; WU, J.R.; ZHENG, F-S.; GUO, J-M. Impact of iron precursors on the properties and activities of carbon-supported Fe-N oxygen reduction catalysts. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 19, p. 1381–1391, 2015.
- [6] SANTOS, L.G.R.A.; OLIVEIRA, C.H.F.; MMORAES, I.R. TICIANELLI, E.A. Oxygen reduction reaction in acid medium on Pt–Ni/C prepared by a microemulsion method. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 596, p. 141–148, 2006.
- [7] SEROV, A.; ARTYUSHKOVA, K.; NIANGAR, E.; WANG, C.; DALE, N.; JAOUEN, F.; SOUGRATI, M.-T.; JIA, Q.; MUKERJEE, S.; ATANASSOV, P. Nano-structured non-platinum catalysts for automotive fuel cell application. **Nano Energy**, v. 16, p. 293–300, 2015.
- [8] ZHU, W.; IGNASZAK, A.; SONG, C.; BAKER, R.; HUI, R.; ZHANG, J.; NAN, F.; BOTTON, G.; YE, S.; CAMPBELL, S. Nanocrystalline tungsten carbide (WC) synthesis/characterization and its possible application as a PEM fuel cell catalyst support. **Electrochimica Acta**, v. 61, p. 198–206, 2012.
- [9] HAM, D.J.; LEE, J.S. Transition metal carbides and nitrides as electrode materials for low temperature fuel cells. **Journal Energies**, v. 2, p. 873–899, 2009.
- [10] WANG, Q.; ZHOU, Z.Y.; WANG, Q.; ZHOU, Z.Y.; LAI, Y.J.; YOU, Y.; LIU, J. G.; WU, X.L.; TEREFE, E.; CHEN, C.; SONG, L.; RAUF, M.; TIAN, N.; SUN, S. G.; SUN, S.-G. Phenylenediamine-based FeN_x/C catalyst with high activity for oxygen reduction in acid medium and its active-site probing. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, p. 10882–10885, 2014.
- [11] HSUEH, K.-L.; CHIN, D.-T.; SRINIVASAN, S. Electrode kinetics of oxygen reduction: a theoretic and experimental analysis of the rotating ring-disc electrode method. **Journal Electroanalytical Chemical**, v. 153, p. 79–95, 1983.

- [12] WROBLOWA, H.S.; YEN-CHI-PAN, R.G. Electroreduction of oxygen: a new mechanistic criterion. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 69, p. 195–201, 1976.
- [13] DEBE, M.K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells. **Nature**, v. 486, p. 43–51, 2012.
- [14] GARCIA, A.C.; TICIANELLI, E.A. Investigation of the oxygen reduction reaction on Pt–WC/C electrocatalysts in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 106, p. 453–459, 2013.
- [15] LIU, Y.L.; XU, X.Y.; SUN, P.-C.; CHEN, T.-H. N-doped porous carbon nanosheets with embedded iron carbide nanoparticles for oxygen reduction reaction in acidic media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 13, p. 4531–4539, 2015.
- [16] CHEN, Z.; DODELET, J.-P.; ZHANG, J. **Non-noble metal fuel cell catalysts**. New York: Wiley, 2014. p. 183–221.
- [17] CHEN, Z.; DODELET, J.-P.; ZHANG, J. **Non-noble metal fuel cell catalysts**. New York: Wiley, 2014. p. 29–118.
- [18] CHEN, Z.; DODELET, J.-P.; ZHANG, J. **Non-noble metal fuel cell catalysts**. New York: Wiley, 2014. p. 119–156.
- [19] LIU, J.; LI, E.; RUAN, M.; SONG, P.; XU, W. Recent progress on Fe/N/C electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in fuel cells. **Catalysts**, v. 5, p. 1–26, 2015.
- [20] SHAO, M.; CHANG, Q.; DODELET, J.-P.; CHENITZ, R. Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction. **Chemical Reviews**, v. 116, p. 3594–3657, 2016.
- [21] DAI, L.; XUE, Y.; QU, L.; CHOI, H.-J.; BAEK, J.-B. Metal-free catalysts for oxygen reduction reaction. **Chemical Reviews**, v. 115, p. 4823–4892, 2015.
- [22] LOPES, T.; KUCERNAK, A.; MALKO, D.; TICIANELLI, E.A. Mechanistic insights into the oxygen reduction reaction on metal–N–C electrocatalysts under fuel cell conditions. **ChemElectroChem**, v. 3, p. 1580–1590, 2016.
- [23] BANHAM, D.; YE, S. Current status and future development of catalyst materials and catalyst layers for proton exchange membrane fuel cells: an industrial perspective. **ACS Energy Letters**, v. 2, p. 629–638, 2017.
- [24] BEZERRA, C.W.B.; ZHANG, L.; LEE, K.; LIU, H.; MARQUES, A.L.B.; MARQUES, E.P.; WANG, H.; ZHANG, J. A review of Fe–N/C and Co–N/C catalysts for the oxygen reduction reaction. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 4937–4951, 2008.

- [25] KRAMM, U.I.; HERRMANN-GEPPERT, I.; BOGDANOFF, P.; FIECHTER, S. Effect of an ammonia treatment on structure, composition, and oxygen reduction reaction activity of Fe–N–C catalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 23417–23427, 2011.
- [26] BEZERRA, C.W.; ZHANG, L.; LIU, H.; LEE, K.; MARQUES, A.L.B.; MARQUES, E.P.; WANG, H.; ZHANG, J. A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction. **Journal of Power Sources**, v. 173, p. 891–908, 2007.
- [27] GUPTA, S.L.; TRYK, D.; BAE, I.; ALDRED, W.; YEAGER, E. B. Heat-treated polyacrylonitrile-based catalysts for oxygen electroreduction. **Journal Applied Electrochemistry**, v. 19, p. 19–27, 1989.
- [28] OTHMAN, R.; DICKS, A.L.; ZHU, Z. Non precious metal catalysts for the PEM fuel cell cathode. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 357–372, 2012.
- [29] FAUBERT, G.; LALANDE, G.; COTÉ, R.; GUAY, D.; DODELET, J.P.; WENG, L.T.; PERTRAND, P.; DÉNES, G. Heat-treated iron and cobalt tetraphenylporphyrins adsorbed on carbon black: physical characterization and catalytic properties of these materials for the reduction of oxygen in polymer electrolyte fuel cells. **Electrochimical Acta**, v. 41, p. 1689–1701, 1996.
- [30] MALKO, D.; KUCERNAK, A.; LOPES, T. Performance of Fe–N/C oxygen reduction electrocatalysts toward NO_2^- , NO, and NH_2OH electroreduction: from fundamental insights into the active center to a new method for environmental nitrite destruction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, p. 16056–16068, 2016.
- [31] LOPES, T.; OLIVI, P. Non-precious metal oxygen reduction reaction catalysts synthesized via cyanuric chloride and N-ethylamine. **Electrocatalysis**, v. 5, p. 396–401, 2014.
- [32] BRON, M.; FIECHTER, S.; HILGENDORFF, M.; BOGDANOFF, P. Catalysts for oxygen reduction from heat-treated carbon-supported iron phenanthroline complexes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 32, p. 211–216, 2002.
- [33] JIANG, K.; JIA, Q.; XU, M.; WU, D.; YANG, L.; YANG, G.; CHEN, L.; WANG, G.; YANG, X. A novel non-precious metal catalyst synthesized via pyrolysis of polyaniline-coated tungsten carbide particles for oxygen reduction reaction. **Journal of Power Sources**, v. 219, p. 249–252, 2012.
- [34] DING, W.; WEI, Z.; CHEN, S.; QI, X.; YANG, T.; HU, J.; WANG, D.; WAN, L.-J.; ALVI, S.F.; LI, L. Space-confinement-induced synthesis of pyridinic- and pyrrolic-nitrogen-doped graphene for the catalysis of oxygen reduction. **Angewandte Chemie International**, v. 52, p. 11755–11759, 2013.

- [35] NIU, W.; LI, L.; LIU, X.; WANG, N.; LIU, J.; ZHOU, W.; TANG, Z.; CHEN, S. Mesoporous N-doped carbons prepared with thermally removable nanoparticle templates: an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, p. 5555–5562, 2015.
- [36] BEZERRA, C.W.B.; ZHANG, L.; LEE, K.; LIU, H.; ZHANG, J.; SHI, Z.; MARQUES, A.L.B.; MARQUES, E.P.; WU, S.; ZHANG, J. Novel carbon-supported Fe-N electrocatalysts synthesized through heat treatment of iron tripyridyl triazine complexes for the PEM fuel cell oxygen reduction reaction. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 7703–7710, 2008.
- [37] JAOUEN, F.; HERRANZ, J.; LEFÈVRE, M.; DODELET, J. P.; KRAMM, U. I.; HERRMANN, I.; BOGDANOFF, P.; MARUYAMA, J.; NAGAOKA, T.; GARSUCH, A.; DAHN, J.R.; OLSON, T.; PYLYPENKO, S.; ATANASSOV, P.; USTINOV, E.A. Cross-laboratory experimental study of non-noble-metal electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 1, p. 1623–1639, 2009.
- [38] JAOUEN, F.; CHARRETEUR, F.; DODELET, J.P. Fe-based catalysts for oxygen reduction in PEMFCs importance of the disordered phase of the carbon support. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 4, p. A689–A698, 2006.
- [39] YAMAZAKI, S.I.; YAMADA, Y.; LOROI, T.; FUJIWARA, N.; SIROMA, Z.; YASUDA, K.; MIYAZAKI, Y. Estimation of specific interaction between several Co porphyrins and carbon black: its influence on the electrocatalytic O₂ reduction by the porphyrins. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 576, p. 253–259, 2005.
- [40] WANG, H.; CÔTÉ, R.; FAUBERT, G.; GUAY, D.; DODELET, J.P. Effect of the pre-treatment of carbon black supports on the activity of fe-based electrocatalysts for the reduction of oxygen. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 2042–2049, 1999.
- [41] SHAFEEYAN, M.S.; MOHD, W.; WAN, A.; HOUSHMAND, A.; SHAMIRI, A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 89, p. 143–151, 2010.
- [42] SCHILLING, T.; BRON, M. Oxygen reduction at Fe–N-modified multi-walled carbon nanotubes in acidic electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 5379–5385, 2008.
- [43] MENG, H.; LAROUCHE, N.; LEFÈVRE, M.; JAOUEN, F.; STANSFIELD, B.; DODELET, J. Iron porphyrin-based cathode catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells: effect of NH₃ and Ar mixtures as pyrolysis gases on catalytic activity and stability. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 6450–6461, 2010.
- [44] MONTES-MORÁN, M.A.; SUÁREZ, D.; MENÉNDEZA, J.A.; FUENTE, E. On the nature of basic sites on carbon surfaces: an over view. **Carbon**, v. 42, p. 1219–1225, 2004.

- [45] LEON Y LEON, C.A.; SOLAR, J.M.; CALEMMMA, V.; RADOVIC, A.R. Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon. **Carbon**, v. 30, p. 797–811, 1992.
- [46] BOTA, K.B.; ABOTSI, M.K.; ATLANTA, C. Ammonia: a reactive coal gasification medium for catalysed. **Fuel**, v. 73, p. 1354–1357, 1994.
- [47] STOHR, B.; BOEHM, H.P. Enhancement of the catalytic activity of activated carbons in oxidation reactions by thermal treatment with ammonia or hydrogen cyanide and observation of a superoxide species as a possible intermediate. **Carbon**, v. 29, p. 707–720, 1991.
- [48] VAN VEEN, J.A.; COLIJN, H.; VAN BAAR, J.F. On the effect of a heat treatment on the structure of carbon-supported metalloporphyrins and phthalocyanines. **Electrochimica Acta**, v. 33, p. 801–804, 1988.
- [49] LALANDE, G.; FAUBERT, G.; CÔTE, R.; GUAY, D.; DODELET, J.; WENG, L.; BERTRAND, P. Catalytic activity stability of heat-treated iron phthalocyanines for the electroreduction of oxygen in polymer electrolyte fuel cells. **Current**, v. 61, p. 227–237, 1996.
- [50] BOUWKAMP-WIJNOLTZ, A.L.; VISSCHER, W.; VAN VEEN, J.A.R. On active-site heterogeneity in pyrolyzed carbon-supported iron porphyrin catalysts for the electrochemical reduction of oxygen: an in situ mössbauer study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 12993–13001, 2002.
- [51] FAUBERT, G.; CÔTE, R.; DODELET, J.P.; LEFÈVRE, M.; BERTRAND, P. Oxygen reduction catalysts for polymer electrolyte fuel cells from the pyrolysis of various transition metal acetates adsorbed on 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride. **Journal Electrochimica Acta**, v. 44, p. 2589–2603, 1999.
- [52] WANG, B. Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction. **Journal of Power Sources**, v. 152, p. 1–15, 2005.
- [53] CÔTÈ, R.; LALANDE, G.; GUAY, D.; DODELET, J.P.; DÈNES, G. Influence of nitrogen-containing precursors on the electrocatalytic activity of heat-treated $\text{Fe}(\text{OH})_2$ on carbon black for O_2 reduction. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, p. 2411–2418, 1998.
- [54] YAN, Z.; CAI, M.; SHEN, P.K. Nanosized tungsten carbide synthesized by a novel route at low temperature for high performance electrocatalysis. **Scientific Reports**, v. 3, p. 1646, 2013.
- [55] LEVY, R.B.; BOUDART, M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis. **Science**, v. 181, p. 547–549, 1973.
- [56] CHEN, J.G. Carbide and nitride overlayers on early transition metal surfaces: preparation, characterization, and reactivities. **Chemical Reviews**, v. 96, p. 1477–1498, 1996.

- [57] BENNETT, L.; CUTHILL, J.R.; MCALISTER, A.; ERICKSON, N.; WATSON, R. Electronic structure and catalytic behavior of tungsten carbide. **Science**, v. 184, p. 563–565, 1974.
- [58] ROSS, P.N.; STONEHART, P. Surface characterization of catalytically active tungsten carbide (WC). **Journal of Catalysis**, v. 39, p. 298–301, 1975.
- [59] VESBORG, P.C.K.; JARAMILLO, T.F. Addressing the terawatt challenge: scalability in the supply of chemical elements for renewable energy. **RSC Advances**, v. 2, p. 7933, 2012.
- [60] HSU, I.J.; KIMMEL, Y.C.; DAI, Y.; CHEN, S.; CHEN, J.G. Rotating disk electrode measurements of activity and stability of monolayer Pt on tungsten carbide disks for oxygen reduction reaction. **Journal of Power Sources**, v. 199, p. 46–52, 2012.
- [61] OBRADOVIC, M.D.; GOJKOVIC, S.L.; ELEZOVIC, N.R.; ERCIUS, P.; RADMILOVIC, V.R.; VRACAR, L.D.; KRSTAJIC, N. V. The kinetics of the hydrogen oxidation reaction on WC/Pt catalyst with low content of Pt nano-particles. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 671, p. 24–32, 2012.
- [62] CAO, L.; LIN, Z.; HUANG, J.; YU, X.; WU, X.; ZHANG, B.; ZHAN, Y.; XIE, F.; ZHANG, W.; CHEN, J.; XIE, W.; MAI, W.; MENG, H. Nitrogen doped amorphous carbon as metal free electrocatalyst for oxygen reduction reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 876–885, 2016.
- [63] SANTOS, L.G.R.A.; FREITAS, K.S.; TICIANELLI, E.A. Electrocatalysis of oxygen reduction and hydrogen oxidation in platinum dispersed on tungsten carbide in acid medium. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 11, p. 1541–1548, 2007.
- [64] LI, P.; LIU, Z.; CUI, L.; ZHAI, F.; WAN, Q.; LI, Z.; FANG, Z.Z.; VOLINSKY, A.A.; QU, X. Tungsten carbide synthesized by low-temperature combustion as gas diffusion electrode catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 10911–10920, 2014.
- [65] JOO, J.B.; KIM, J.S.; KIM, P.; YI, J. Simple preparation of tungsten carbide supported on carbon for use as a catalyst support in a methanol electro-oxidation. **Materials Letters**, v. 62, p. 3497–3499, 2008.
- [66] LEE, J.S.; OYAMA, S.T.; BOUDART, M. Molybdenum carbide catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 106, p. 125–133, 1987.
- [67] CHU, W.; HIGGINS, D.; CAI, Z.; RUI, C. Non-precious metal oxides and metal carbides for ORR in alkaline-based fuel cells. **Catalysis**, v. 110, p. 147–158, 2014.
- [68] HUANG, K.; BI, K.; XU, J.C.; LIANG, C.; LIN, S.; WANG, W.J.; YANG, T.Z.; DU, Y.X.; ZHANG, R.; YANG, H.J.; FAN, D.Y.; WANG, Y.G.; LEI, M. Novel graphite-carbon encased tungsten carbide nanocomposites by solid-state reaction and their ORR electrocatalytic performance in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 174, p. 172–177, 2015.

- [69] ZHANG, J.; CHEN, J.; JIANG, Y.; ZHOU, F.; WANG, G.; WANG, R. Tungsten carbide encapsulated in nitrogen-doped carbon with iron/cobalt carbides electrocatalyst for oxygen reduction reaction. **Applied Surface Science**, v. 389, p. 157–164, 2016.
- [70] CHEN, M.; LIU, J.; ZHOU, W.; LIN, J.; SHEN, Z. Nitrogen-doped graphene-supported transition-metals carbide electrocatalysts for oxygen reduction reaction. **Scientific Reports**, v. 5, p. 1–10, 2015.
- [71] BUKOLA, S.; MERZOUGUI, B.; AKINPELU, A.; ZEAMA, M. Cobalt and nitrogen co-doped tungsten carbide catalyst for oxygen reduction and hydrogen evolution reactions. **Electrochimica Acta**, v. 190, p. 1113–1123, 2016.
- [72] BOTT-NETO, J.L.; BEKE, W. J.; VARANDA, L.C.; TICIANELLI, E.A. Electrocatalytic activity of platinum nanoparticles supported on different phases of tungsten carbides for the oxygen reduction reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 20677–20688, 2017.
- [73] LUST, E.; HÄRK, E.; NERUT, J.; VAARMETS, K. Pt and Pt–Ru catalysts for polymer electrolyte fuel cells deposited onto carbide derived carbon supports. **Electrochimica Acta**, v. 101, p. 130–141, 2013.
- [74] KIMMEL, Y.C.; ESPOSITO, D. V.; BIRKMIRE, R.W.; CHEN, J.G. Effect of surface carbon on the hydrogen evolution reactivity of tungsten carbide (WC) and Pt-modified WC electrocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 3019–3024, 2012.
- [75] NIKOLIC, V.M.; PEROVIC, I.M.; GAVRILOV, N.M.; PASTI, I.A.; SAPONJIC, A.B.; VULIC, P.J.; KARIC, S.D.; BABIC, B.M.; KANINSKI, M.P.M. On the tungsten carbide synthesis for PEM fuel cell application e problems, challenges and advantages. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 11175–11185, 2014.
- [76] CHHINA, H.; CAMPBELL, S.; KESLER, O. Thermal and electrochemical stability of tungsten carbides catalysts supports. **Journal Power Sources**, v. 164, p. 431–440, 2007.
- [77] JAOUEN, F.; DODELET, J.P. O₂ Reduction mechanism on non-noble metal catalysts for pem fuel cells. part I: experimental rates of O₂ electroreduction, H₂O₂ electroreduction, and H₂O₂ disproportionation. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 15422–15432, 2009.
- [78] COLLINS, P.F.; DIEHL, H.; SMITH, G.F. 2,4,6-Tripyridyl-s-triazine as a reagent iron determination of iron in limestone, silicates and refractories. **Analytical Chemistry**, v. 31, p. 1862–1866, 1959.
- [79] RÊGO, U.A.; LOPES, T.; BOTT-NETO, J.L.; TANAKA, A.A.; TICIANELLI, E.A. Oxygen reduction electrocatalysis on transition metal-nitrogen modified tungsten carbide nanomaterials. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 810, p. 222–231, 2018.

[80] JAWHARI, T.; ROID, A.; CASADO, J. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. **Carbon**, v. 33, p. 1561–1565, 1995.

[81] PATTERSON, A.L. The scherrer formula for x-ray particle size determination. **Physical Review**, v. 56, p. 978, 1939.

[82] MATHEW, T.; SHYLES, S.; DEVASSY, B.M.; VIJAYARAJ, M.; SATYANARAYANA, C.V. V; RAO, B.S.; GOPINATH, C.S. Selective production of orthoalkyl phenols on $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$: a study of catalysis and characterization. **Applied Catalysis A**, v. 273, p. 35–45, 2004.

[83] TAKAHASHI, I.; KOCHA, S.S. Examination of the activity and durability of PEMFC catalysts in liquid electrolytes. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 6312–6322, 2010.

[84] LOPES, T.; OLIVI, P. Non-precious metal oxygen reduction reaction catalysts synthesized via cyanuric chloride and N-ethylamine. **Electrocatalysis**, v. 5, p. 396–401, 2014.

[85] UNGÁR, T.; GUBICZA, J.; RIBÁRIK, G.; PANTEA, C.; ZERDA, T.W. Microstructure of carbon blacks determined by x-ray diffraction profile analysis. **Carbon**, v. 40, p. 929–937, 2002.

[86] LI, Z.Q.; LU, C.J.; XIA, Z.P.; ZHOU, Y.; LUO, Z. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. **Carbon**, v. 45, p. 1686–1695, 2007.

[87] DENARO, T.; BAGLIO, V.; GIROLAMO, M.; ANTONUCCI, V.; ARICO, A.S.; MATTEUCCI, F.; ORNELAS, R. Investigation of low cost carbonaceous materials for application as counter electrode in dye-sensitized solar cells. **Journal Applied Electrochemical**, v. 39, p. 2173–2179, 2009.

[88] WANG, K.; WANG, Y.; TONG, Y.; PAN, Z.P.; SONG, S.S. A robust versatile hybrid electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, p. 29356–29364, 2016.

[89] ZHANG, J.; CHEN, J.; JIANG, Y.; ZHOU, F.; WANG, G.; WANG, R. Tungsten carbide encapsulated in nitrogen-doped carbon with iron/cobalt carbides electrocatalyst for oxygen reduction reaction. **Applied Surface Science**, v. 389, p. 157–164, 2016.

[90] MALKO, D.; KUCERNAK, A.; LOPES, T. In-situ electrochemical quantification of active sites in Fe-N/C non-precious metal catalysts. **Nature Communications**, v. 7, p. 13285, 2016.

[91] MALKO, D.; LOPES, T.; SYMIANAKIS, E.; KUCERNAK, A.R. The intriguing poison tolerance of non-precious metal oxygen reduction reaction (ORR) catalysts. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, p. 142–152, 2016.

- [92] MALKO, D.; KUCERNAK, A.; LOPES, T. Performance of Fe-N/C oxygen reduction electrocatalysts toward NO, NO₂, and NHOH Electroreduction- from fundamental insights into the active center to a new method for environmental nitrite destruction. **Journal of The American Chemical Society**, v. 138, p. 16056–16068, 2016.
- [93] KIM, J.H.; SA, J.Y.; JEONG, H.Y.; JOO, S, H. Roles of Fe-N_x and Fe-Fe₃C@C species in Fe-N/C electrocatalysts for oxygen reduction reaction. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, p. 9567–9575, 2017.
- [94] ALMEIDA, M.A.P.; CAVALCANTE, L.S.; MORILLA-SANTOS, C.; DALMASCHIO, C.J.; RAJAGOPAL, S.; LI, M.S.; LONGO, E. Effect of partial preferential orientation and distortions in octahedral clusters on the photoluminescence properties of FeWO₄ nanocrystals. **CrystEngComm**, v. 14, p. 7127–7132, 2012.
- [95] LAVACCHI, A.; MILLER, H.; VIZZA, F. **Nanotechnology in electrocatalysis for energy**. New York: Springer, 2013. p. 115-144.
- [96] RAHSEPAR, M.; PAKSHIR, M.; NIKOLAEV, P.; SAFAVI, A.; PALANISAMY, K.; KIM, H. Tungsten carbide on directly grown multiwalled carbon nanotube as a co-catalyst for methanol oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 127, p. 265–272, 2012.
- [97] JIANG, L.; FU, H.; WANG, L.; MU, G.; JIANG, B.; ZHOU, W.; WANG, R. Tungsten carbide/porous carbon composite as superior support for platinum catalyst toward methanol electrooxidation. **Materials Research Bulletin**, v. 49, p. 480–486, 2014.
- [98] LIU, Y.; MUSTAIN, W.E. Evaluation of tungsten carbide as the electrocatalyst support for platinum hydrogen evolution/oxidation catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 8929–8938, 2012.
- [99] WEIDMAN, M.C.; ESPOSITO, D. V; HSU, I.J.; CHENZ, J.G. Electrochemical stability of tungsten and tungsten monocarbide (WC) over wide pH and potential ranges. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 157, p. F179–F188, 2010.
- [100] WEIDMAN, M.C.; ESPOSITO, D. V; HSU, Y.C.; CHEN, J.G. Comparison of electrochemical stability of transition metal carbides (WC, W₂C, Mo₂C) over a wide pH range. **Journal of Power Sources**, v. 202, p. 11–17, 2012.
- [101] KULESZA, P.J.; GRZYBOWSKA, B.; MALIK, M.A.; GALKOWSKI, M. Tungsten oxides as active supports for highly dispersed platinum microcenters: electrocatalytic reactivity toward reduction of hydrogen peroxide and oxygen. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, p. 1911, 1997.
- [102] MA, C.A.; JIN, Y.; SHI, M.; CHU, Y.; XU, Y.; JIA, W.; YUAN, Q.; CHEN, J.; CHEN, D.; CHEN, S. Study of nano-WO₃ modified carbon nanotubes supported Pt electrocatalyst for oxygen reduction reaction. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 16, p. F246–F251, 2014.

- [103] TUVIC, T.; PASTI, I.; MENTUS, S. Tungsten electrochemistry in alkaline solutions—anodic dissolution and oxygen reduction reaction. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, v. 85, p. 2399–2405, 2011.
- [104] PERLS, J.R.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J.A.; ZHU, Q.; THOMAS, M. Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis. **Carbon**, v. 33, p. 1641–1653, 1995.
- [105] KUSUNOKI, I.; SAKAI, M.; IGARI, Y.; ISHIDZUKA, S.; TAKAMI, T. XPS study of nitridation of diamond and graphite with a nitrogen ion beam. **Surface Science**, v. 492, p. 315–328, 2001.
- [106] R RAYMUNDO-PINERO, E.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A.; FIND, J.; WILD, U.; SCHLOGL, R. Structural characterization of N-containing activated carbon fibers prepared from a low softening point petroleum pitch and a melamine resin. **Carbon**, v. 40, p. 597–608, 2002.
- [107] MALDONADO, S.; MORIN, S.; STEVENSON, K.J. Structure, composition, and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping. **Carbon**, v. 44, p. 1429–1437, 2006.
- [108] GUO, D.; SHIBUYA, R.; AKIBA, C.; SAJI, S.; KONDO, T.; NAKAMURA, J. Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts. **Electrochemistry Science**, v. 351, p. 361–365, 2016.
- [109] LIU, J.; SONG, P.; XU, W. Structure-activity relationship of doped-nitrogen (N)-based metal-free active sites on carbon for oxygen reduction reaction. **Carbon**, v. 115, p. 763–772, 2017.
- [110] LIU, J.; SONG, P.; RUAN, M.; XEILIN, X. Catalytic properties of graphitic and pyridinic nitrogen on carbon black for oxygen reduction reaction. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, p. 1119–1126, 2016.
- [111] KRAMM, U.I.; HERRMANN-GEPPERT, I.; BEHREND, J.; LIPS, K.; FIECHTER, S.; BOGDANOFF, P. On an easy way to prepare metal-nitrogen doped carbon with exclusive presence of MeN₄-type sites active for the ORR. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, p. 635–640, 2016.
- [112] ZITOLO, A.; GOELLNER, V.; ARMEL, V.; SOUGRATI, M.-T.; MINEVA, T.; STIEVANO, L.; FONDA, E.; JAOUEN, F. Identification of catalytic sites for oxygen reduction in iron- and nitrogen-doped graphene materials. **Nature Materials**, v. 14, p. 937–942, 2015.
- [113] MATHEW, T.; SHIJU, N.R.; BOKADE, V. V.; RAO, B.S.; GOPINATH, C.S. Selective catalytic synthesis of 2-ethyl phenol over Cu_{1-x} Co_x Fe₂O₄ – kinetics , catalysis and XPS aspects. **Catalysis Letters**, v. 94, p. 223–236, 2004.

- [114] MATHEW, T.; SHYLESH, S.; DEVASSY, B.M.; VIJAYARAJ, M.; SATYANARAYANA, C.V. V; RAO, B.S.; GOPINATH, C.S. Selective production of orthoalkyl phenols on $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$: a study of catalysis and characterization. **Applied Catalysis A: General**, v. 273, p. 35–45, 2004.
- [115] VIJAYARAJ, M.; GOPINATH, C.S. On the “active spacer and stabilizer” role of Zn in $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ in the selective mono-N-methylation of aniline: XPS and catalysis study. **Journal of Catalysis**, v. 241, p. 83–95, 2006.
- [116] YAMASHITA, T.; HAYES, P. Analysis of XPS spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in oxide materials. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 2441–2449, 2008.
- [117] ZHOU, C.; SUN, L.; ZHANG, A.; WU, X.; MA, C.; SU, S.; HU, S.; XANG, J. $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ as highly active heterogeneous fenton-like catalysts toward elemental mercury removal. **Chemosphere**, v. 125, p. 16–24, 2015.
- [118] CHEN, Z.; DODELET, J.-P.; ZHANG, J. **Non-noble metal fuel cell catalysts**. New York: Wiley, 2014. p. 357–388.
- [119] ZHOU, X.; QIU, Y.; YU, J.; YIN, J.; GAO, S. Tungsten carbide nanofibers prepared by electrospinning with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 7398–7404, 2011.
- [120] KO, A.R.; LEE, Y.-W.; MOON, J.S.; HAN, S.B.; CAO, G.; PARK, K.W. Ordered mesoporous tungsten carbide nanoplates as non-Pt catalysts for oxygen reduction reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 477, p. 102–108, 2014.
- [121] SONG, C.; ZHANG, J. **PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers**. New York: Springer, 2008. p. 89–134.
- [122] STRICKLAND, K.; MINER, E.; JIA, Q.; TYLUS, U.; RAMASWAMY, N.; LIANG, W.; SOUGRATI, M.T.; JAOUEN, F.; MUKERJEE, S. Highly active oxygen reduction non-platinum group metal electrocatalyst without direct metal-nitrogen coordination. **Nature Communications**, v. 6, p. 1–8, 2015.
- [123] CHOI, C.H.; CHOI, W.S.; KASIAN, O.; MECHLER, A.K.; SOUGRATI, M.T.; BRULLER, S.; STRICKLAND, K.; JIA, Q.; MUKERJEE, S.; MAYRHOFFER, K.J.J.; JAOUEN, F. Unraveling the nature of sites active toward hydrogen peroxide reduction in Fe-N-C catalysts. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 56, p. 8809–8812, 2017.
- [124] MOON, J.-S.; LEE, Y.-W.; HAN, S.-B.; KWAK, D.-H.; LEE, K.-H.; PARK, A.-R.; SOHN, J.I.; CHA, S.N.; PARK, K.-W. Iron-nitrogen-doped mesoporous tungsten carbide nanostructures as oxygen reduction electrocatalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 14644–14650, 2014.
- [125] ZHANG, H.; SUN, Z.; CHEN, M.; CAO, H.; LI, K.; CAI, Y.; WANG, F. Highly porous composite based on tungsten carbide and N-doped carbon aerogels for electrocatalyzing oxygen reduction reaction in acidic and alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 236, p. 154–160, 2017.

- [126] BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical methods: Fundamentals and applications**. New York: John Wiley, 2001. p. 331-367.
- [127] TANG, B.L.; WANG, Y.; LI, Y.; FENG, H.; LU, J.; LI, J. Preparation , structure , and electrochemical properties of reduced graphene sheet films. **Advanced Functional Materials**, v. 19, p. 2782–2789, 2009.
- [128] ADHIKARI, S.; SARKAR, D.; MAITI, H.S. Synthesis and characterization of WO₃ spherical nanoparticles and nanorods. **Materials Research Bulletin**, v. 49, p. 325–330, 2014.
- [129] LI, Y.; GUO, C.; LI, J.; LIAO, W.; LI, Z.; ZHANG, J.; CHEN, C. Pyrolysis-induced synthesis of iron and nitrogen-containing carbon nanolayers modified graphdiyne nanostructure as a promising core-shell electrocatalyst for oxygen reduction reaction. **Carbon**, v. 119, p. 201–210, 2017.
- [130] ZHANG, W.; XIA, Y.; JU, J.; FAN, Y.; FANG, Z.; WANG, L.; WANG, Z. Raman analysis of laser annealed nitrogen doped amorphous carbon film. **Solid State Communications**, v. 123, p. 97–100, 2002.
- [131] KOSLOWSKI, U.I.; HERRMANN, I.; BOGDANOFF, P.; BARKSCHAT, C.; FIECHTER, S.; IWATA, N.; TAKAHASHI, H.; NISHIKORI, H. Evaluation and analysis of PEMFC performance using non-platinum cathode catalysts based on pyrolysed Fe- and Co-porphyrins - influence of a secondary heat-treatment. **ECS Transactions**, v. 13, p. 125–141, 2008.
- [132] ZHANG, B.; LIN, Z.; HUANG, J.; CAO, L.; WU, X.; YU, X.; ZHAN, Y.; XIE, F.; ZHANG, W.; CHEN, J.; MAI, W.; XIE, W.; MENG, H. Highly active and stable non noble metal catalyst for oxygen reduction reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 10423–10434, 2017.
- [133] VELÁZQUEZ-PALENZUELA, A.; ZHANG, L.; WANG, L.; CABOT, P.L.; BRILLAS, E.; TSAY, K.; ZHANG, J. Carbon-supported Fe-N_x catalysts synthesized by pyrolysis of the Fe(II)-2,3,5,6-Tetra(2-pyridyl)pyrazine complex: structure electrochemical properties, and oxygen reduction reaction activity. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 12929–12940, 2011.
- [134] LI, G.-L.; LIU, C.-D.; CHEN, S.-M.; HAO, C.; CHENG, G.-C.; XIE, Y.-Y. Promotion of oxygen reduction performance by Fe₃O₄ nanoparticles support nitrogen-doped three dimensional meso/macroporous carbon based electrocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 4133–4145, 2016.
- [135] MENG, H.; OUYANG, W.; XIE, F.; ZHANG, W.; CHEN, J.; YUAN, D. Nitrogen doped carbon with metal as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 163, p. 1373–1379, 2016.
- [136] MATTER, P.H.; ZHANG, L.; OZKAN, U.S. The role of nanostructure in nitrogen-containing carbon catalysts for the oxygen reduction reaction. **Journal of Catalysis**, v. 239, p. 83–96, 2006.

- [137] JING LIU, A. Structure-activity relationship of doped-nitrogen (N)-based metal-free active sites on carbon for oxygen reduction reaction. **Carbon**, v. 115, p. 763–772, 2017.
- [138] MALKO, D.; KUCERNAK, A. Kinetic isotope effect in the oxygen reduction reaction (ORR) over Fe-N/C catalysts under acidic and alkaline conditions. **Electrochemistry Communications**, v. 83, p. 67–71, 2017.
- [139] SUN, X.; ZHENG, C.; ZHANG, F.; YANG, Y.; WU, G.; YU, A.; GUAN, N. Size-controlled synthesis of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles coated with glucose and gluconic acid from a single Fe(III) precursor by a sucrose bifunctional hydrothermal method. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 16002–16008, 2009.
- [140] TANG, S.; HUANGFU, H.; DAI, Z.; SUI, L.; ZHU, Z. Preparation of Fe-N-carbon nanocoils as catalyst for oxygen reduction reaction. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, p. 7180–7191, 2015.
- [141] TANG, S.; SUI, L.; et al. High supercapacitive performance of Ni(OH)₂/XC-72 composite prepared by microwave-assisted method. **RSC Advances**, v. 5, n. 54, p. 43164–43171, 2015.
- [142] SIFONTES, A.B.; DEL TORO, R.S.; ÁVILA, E.; CAÑIZALES, E.; LOVERA, G.; CUBILLÁN, L.; GONZÁLEZ, V.; MÓNACO, A.; BRITO, J.L. Chitosan templated synthesis of strontium-iron-oxygen nanocrystalline system. **Ceramics International**, v. 41, p. 1–15, 2015.
- [143] SUBBA RAO G. V; RAO C. N. R. Infrared and electronic spectra of rare earth perovskites. ortho- chromites, -manganites and - ferrites. **Applied Spectroscopy**, v. 24, p. 436–444, 1970.
- [144] ROSITANI, F.; ANTONUCCI, P.L.; MINUTOLI, M.; GIORDANO, N.; VILLARI, A. Infrared analysis of carbon blacks. **Carbon**, v. 25, p. 325–332, 1987.
- [145] HELLWIG, P. Infrared spectroscopic markers of quinones in proteins from the respiratory chain. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 1847, p. 126–133, 2015.
- [146] FIGUEIREDO, J.L.; PEREIRA, M.F.R.; FREITAS, M.M.A.; ÓRFÃO, J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. **Carbon**, v. 37, p. 1379–1389, 1999.
- [147] MISHRA, S.K.; TRIPATHI, S.N.; CHOUDHARY, V.; GUPTA, B.D. Surface plasmon resonance-based fiber optic methane gas sensor utilizing graphene-carbon nanotubes-poly(methyl methacrylate) hybrid nanocomposite. **Plasmonics**, v. 10, p. 1147–1157, 2015.
- [148] FALK, M.; MILLER, A.G. Infrared spectrum of carbon dioxide in aqueous solution. **Vibrational Spectroscopy**, v. 4, p. 105–108, 1992.

- [149] KARIPCIN, F.; KABALCILARABALCILAR, E. Spectroscopic and thermal studies on solid complexes of 4-(2-pyridylazo) resorcinol with some transition metals. **Acta Chimica Slovenica**, v. 54, p. 242–247, 2007.
- [150] ÇAPAN, A.; URUS, S.; SONMEZ, M. Ru(III), Cr(III), Fe(III) complexes of schiff base ligands bearing phenoxy groups: application as catalysts in the synthesis of vitamin K3. **Journal of Saudi Chemical Society**, 2018. Doi: org/10.1016/j.jscs.2017.12.007.
- [151] FREITAS, T.A.; LIMA, M.J.A.; MARQUES, A.L.B.; MARQUES, E.P.; LUZ, R.C.S.; BEZERRA, C.W.B. Development of a novel and simple electroanalytical procedure for the determination of copper in biofuel employing a sensor based on vulcan functionalized with carbazone. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, p. 671–679, 2018.
- [152] QIAN, Y.; DU, P.; WU, P.; CAI, C.; GERVASIO, D.F. Chemical nature of catalytic active sites for the oxygen reduction reaction on nitrogen-doped carbon-supported non-noble metal catalysts. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, p. 9884–9896, 2016.
- [153] FAUBERT, G.; CÔTÉ, R.; GUAY, D.; DODELET, J.P.; DÉNÈS, G.; BERTRAND, P. Iron catalysts prepared by high-temperature pyrolysis of tetraphenylporphyrins adsorbed on carbon black for oxygen reduction in polymer electrolyte fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 43, p. 341–353, 1998.
- [154] ARTYUSHKOVA, K.; SEROV, A.; ROJAS-CARBONELL, S.; ATANASSOV, P. Chemistry of multitudinous active sites for oxygen reduction reaction in transition metal- nitrogen-carbon electrocatalysts. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, p. 25917–25928, 2015.
- [155] STANCZYK, K.; DZIEMBAJ, R.; PIWOWARSKA, Z.; WITKOWSKI, S. Transformation of nitrogen structures in carbonization of model compounds determined by XPS. **Carbon**, v. 33, p. 1383–1392, 1995.
- [156] WANG, M.-Q.; YANG, W.-H.; WANG, H.-H.; CHEN, C.; ZHOU, Z.-Y.; SUN, S.-G. Pyrolyzed Fe–N–C composite as an efficient non-precious metal catalyst for oxygen reduction reaction in acidic medium. **Catalysis**, v. 4, p. 3928–3936, 2014.
- [157] MCINTYRE, N.S.; ZETARUK, D.G. X-ray photoelectron spectroscopic studies of iron oxides. **Analytical Chemistry**, v. 49, p. 1521–1529, 1977.
- [158] XU, P.; CHEN, W.; WANG, Q.; ZHU, T.; WU, M.; QIAO, J. Effects of transition metal precursors (Co, Fe, Cu, Mn, or Ni) on pyrolyzed carbon supported metal-aminopyrine electrocatalysts for oxygen reduction reaction. **RSC Advances**, v. 5, p. 6195–6206, 2015.
- [159] CHARRETEUR, F.; JAOUEN, F.; RUGGERI, S.; DODELET, J.P. Fe/N/C non-precious catalysts for PEM fuel cells: influence of the structural parameters of pristine commercial carbon blacks on their activity for oxygen reduction. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 2925–2938, 2008.

[160] LIU, Y.; RUAN, J.; SANG, S.; ZHOU, Z.; WU, Q. Iron and nitrogen co-doped carbon derived from soybeans as efficient electro-catalysts for the oxygen reduction reaction. **Electrochimica Acta**, v. 215, p. 388–397, 2016.

ANEXO 1

Figura A1: Imagens do TEM dos catalisadores: (a-c) WC@FeN_x/CN-NH₃(700) e (d-f) WC@FeN_x/CN-HNO₃-NH₃(700).

ANEXO 2

Figura A2: Esquema simplificado dos possíveis mecanismos reacionais para as duas primeiras séries de eletrocatalisadores sintetizados com carbeto de tungstênio.