Jussara Fernandes Carneiro

Eletrocatalisadores para reação de redução do O_2 visando a
produção eletroquímica de H_2O_2 : síntese e caracterização de
óxidos metálicos nanoestruturados (Ta_2O_5 , MoO_3 , Nb_2O_5 ou ZrO_2)
incorporados em carbono Printex 6L e em grafeno

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

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Marcos R. V. Lanza

São Carlos

2015

*Dedico esta Tese aos meus amados pais, Flávio e
Marta. A conclusão deste trabalho é o reflexo de
todo o exemplo e carinho recebido por vocês*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me permitido chegar até aqui, com saúde e sem fraquejar pelo caminho.

Aos meus pais Flávio e Marta que sempre me apoiaram e mesmo de longe estiveram sempre presentes com suas orações e todo amor. A meus irmãos Vinícius e Flávia pelo carinho.

Ao meu orientador Professor Doutor Marcos Lanza, pela oportunidade, paciência e orientação.

A Professora Doutora Ana Tavares, pela supervisão durante o meu estágio de doutorado no *Institut National de la Recherche Scientifique* (INRS-ÉMT). A Maria João e a todos os amigos do INRS-ÉMT que me apoiaram e tornaram os meus dias frios mais felizes.

Aos alunos do Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais pela amizade, troca de experiência e incentivo durante os últimos quatro anos.

Aos professores e funcionários do IQSC/USP, em especial ao Guto, pela dedicação e competência.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Aos meus eternos companheiros, Alysson, Dani, Fran e Paulo, minha família em São Carlos. Agradeço a vocês a amizade e os momentos de descontração.

A todos aqueles que contribuíram com a execução deste trabalho.

*Tu julgaras a ti mesmo – respondeu o rei.
– É o mais difícil. É bem mais difícil julgar a si
mesmo que julgar os outros. Se consegues fazer um
bom julgamento de ti, és um verdadeiro sábio.”*
O Pequeno Príncipe

RESUMO

O uso do peróxido de hidrogênio eletrogerado in situ em Processos Oxidativos Avançados (POAs) é um promissor método para o tratamento de efluentes orgânicos. Neste contexto, o desenvolvimento de materiais mais eficientes para viabilizar a reação de redução do oxigênio (RRO) pelo mecanismo envolvendo a transferência de dois elétrons ainda é de grande importância. O presente estudo objetiva a obtenção e a avaliação da atividade catalítica de nanopartículas de óxidos metálicos, Ta₂O₅, MoO₃, Nb₂O₅ ou ZrO₂, incorporadas em carbono Printex 6L e em grafeno no estudo da redução do oxigênio visando a eletrogeração de peróxido de hidrogênio. A caracterização morfológica e microestrutural desses materiais foi investigada por difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. O mecanismo da RRO foi analisado pela técnica do eletrodo de disco-anel rotatório. O carbono Printex 6L apresentou uma eficiência de corrente para a eletrogeração de H₂O₂ (I(H₂O₂)%) igual a 65,3% em K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH =2). Após o tratamento térmico desse substrato pelo método dos precursores poliméricos, a eficiência de corrente aumentou 17,1%, ou seja, I(H₂O₂)% igual a 76,5%. A modificação do carbono Printex 6L com nanopartículas cristalinas de Ta₂O₅, MoO₃, Nb₂O₅ ou ZrO₂ deslocou o potencial de meia-onda para a RRO para valores menos negativos e aumentou a I(H₂O₂)% . O Nb₂O₅/C apresentou a maior I(H₂O₂)% , 87,1%, enquanto o ZrO₂/C deslocou o potencial em 137 mV. O estudo comparativo entre três substratos de carbono para a redução do oxigênio, revelou que o óxido de grafeno reduzido (rGO) apresentou maior atividade para a RRO comparado ao óxido de grafeno e ao carbono Printex 6L, tanto em eletrólito ácido quanto em eletrólito alcalino. A modificação do rGO com Nb₂O₅ ou ZrO₂ pelo método hidrotermal aumentou a atividade catalítica desse substrato para a RRO. A maior eletrogeração de H₂O₂ foi observada na presença do ZrO₂. De fato, um aumento de 73,7% para 88,5% em K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH =2), e de 72,9% para 83,1% em NaOH 0,1 mol L⁻¹, foi observado em rGO e ZrO₂-rGO, respectivamente. Além disso, o ZrO₂-rGO apresentou menor sobrepotencial para a RRO comparado ao rGO sem modificador. Portanto, a presença das nanopartículas de óxidos metálicos na matriz condutora de carbono amorfo intensificou a atividade catalítica para a eletrogeração do H₂O₂, tanto em carbono Printex 6L quanto em óxido de grafeno reduzido, indicando o efeito sinérgico entre as nanopartículas e o substrato de carbono. Consequentemente, os catalisadores avaliados neste trabalho são promissores para a eletrogeração de espécies oxidantes in situ e sua aplicação em POAs.

Palavras-chave: Reação de redução do oxigênio, eletrogeração de peróxido de hidrogênio, óxido de tântalo, óxido de molibdênio, óxido de nióbio, óxido de zircônio, carbono Printex 6L e grafeno.

ABSTRACT

In situ electrogeneration of hydrogen peroxide has been widely used in Advanced Oxidation Processes (AOPs) as an effective water treatment technology. In this context, the development of electrode materials that enable the oxygen reduction reaction (ORR) mechanism through a two-electron pathway with high selectivity at low overpotential has a pronounced importance. In the present study, we investigate the properties of Ta₂O₅, MoO₃, Nb₂O₅ or ZrO₂ nanoparticles supported on Printex 6L carbon and reduced graphene oxide for the electrocatalysis of oxygen reduction to H₂O₂. The structures and morphologies of these materials were characterized by X-ray diffraction analysis, transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. Electrochemical activities toward the ORR were evaluated using a rotating ring-disk electrode system. Printex 6L carbon showed a current efficiency for H₂O₂ production (I(H₂O₂)%) of 65.3% in K₂SO₄ 0.1 mol L⁻¹ (pH =2) whereas the carbon heat-treated by the polymeric precursor method displayed 76.5% yield of H₂O₂ electrogeneration. Carbon Printex 6L modified with Ta₂O₅, MoO₃, Nb₂O₅ or ZrO₂ nanoparticles shifted the half-wave potential for the ORR to less negative potential and increased the I(H₂O₂)%. The Nb₂O₅/C showed the highest I(H₂O₂)%, 87.1%, and the ZrO₂/C shifted the potential 137 mV. The comparative study of ORR in acid and alkaline media for the three different conductive carbon pigment showed that the reduced graphene oxide (rGO) displayed higher activity to oxygen reduction than graphene oxide and Printex 6L carbon. Reduced graphene oxide modified with Nb₂O₅ or ZrO₂ nanoparticles by hydrothermal method increased the catalytic activity of this substrate for ORR which the highest H₂O₂ electrogeneration was observed for ZrO₂-rGO. Indeed, an increase from 73.7% to 88.5% in K₂SO₄ 0.1 mol L⁻¹ (pH =2) and from 72.9% to 83.1% in NaOH 0.1 mol L⁻¹ was obtained for rGO and ZrO₂-rGO, respectively. Additionally, the ZrO₂-rGO electrocatalyst exhibited overpotential lower than that of rGO unmodified. Therefore, the metallic oxides nanoparticles in both carbon Printex 6L and reduced graphene oxide enhanced the catalytic activity for H₂O₂ electrogeneration indicating the synergistic effect between the nanoparticles and the amorphous carbon. The catalysts evaluated in this study are promising for in situ electrogeneration of oxidizing agents to be used in the degradation of organic pollutants.

Keywords: Oxygen reduction reaction, hydrogen peroxide electrogeneration, tantalum oxide, molybdenum oxide, niobium oxide, zirconium oxide, Printex 6L carbon and graphene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1 – Desenho esquemático do mecanismo da reação de redução do oxigênio em meio ácido.	20
Figura 1. 2 – Modelos de adsorção da molécula de oxigênio na superfície do eletrodo e possíveis rotas reacionais da reação de redução de oxigênio em meio ácido.	21
Figura 3. 1 – Ilustração esquemática do processo de síntese do carbono Printex 6L nanoestruturado com óxido metálico.	30
Figura 3. 2 – Ilustração esquemática do processo de síntese do óxido de grafeno reduzido nanoestruturado com óxido metálico.	32
Figura 4. 1 – Análise termogravimétrica para o carbono Printex 6L, em fluxo de ar sintético, entre 25 a 850 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ .	37
Figura 4. 2 – Difrátogramas de raios X para: (A) catalisador Ta ₂ O ₅ /C (5,0% (m/m) Ta/C), (B) carbono Printex 6L tratado termicamente, (C) carbono Printex 6L e (D) JCPDS característico da fase Ta ₂ O ₅ (#27-1447).	38
Figura 4. 3 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador Ta ₂ O ₅ /C (5,0 (m/m) Ta/C) em: (A) campo claro e (C) campo escuro; (B) Histograma da estimativa do tamanho médio de partícula; (D) Padrão de difração de elétrons referentes aos principais planos cristalinos da estrutura do Ta ₂ O ₅ ; (E) Imagem de MET e mapeamento elementar para o (F) tântalo, (G) oxigênio e (H) carbono.	39
Figura 4. 4 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X do C (1s) para: (A) carbono Printex 6L e (B) carbono Printex 6L tratado termicamente. XPS do O (1s) para: (C) carbono Printex 6L e (D) catalisador Ta ₂ O ₅ /C (5,0 (m/m) Ta/C).	41
Figura 4. 5 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X do Ta (4f) para o catalisador Ta ₂ O ₅ /C (5,0 (m/m) Ta/C).	42
Figura 4. 6 – Voltametria cíclica em solução eletrólito suporte (K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH = 2)), saturada com N _{2(g)} , para o eletrodo de carbono vítreo, carbono Printex 6L antes e após o tratamento térmico e para o catalisador Ta ₂ O ₅ /C (5,0% (m/m) Ta/C) registrada a 10 mV s ⁻¹ .	43
Figura 4. 7 – Estudo da reação de redução do oxigênio para o eletrodo de carbono vítreo, carbono Printex 6L antes e após o tratamento térmico e para o catalisador Ta ₂ O ₅ /C com diferentes composições mássicas Ta/C. A voltametria de varredura linear foi registrada em eletrólito suporte composto por K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH = 2), com velocidade de varredura igual a 5,0 mV s ⁻¹ e velocidade de rotação angular de 900 rpm (E _{anel} = +1,0 V).	45
Figura 4. 8 – Estudo da reprodutibilidade da microcamada catalítica para a RRO do catalisador Ta ₂ O ₅ /C (5,0% m/m Ta/C) sobre o eletrodo de disco de carbono vítreo. A voltametria de varredura linear foi registrada em eletrólito suporte composto por K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH = 2), com velocidade de varredura igual a 5,0 mV s ⁻¹ e velocidade de rotação angular de 900 rpm (E _{anel} = +1,0 V). Em cada voltametria, o eletrodo de trabalho foi preparado separadamente.	48
Figura 4. 9 – Estudo da estabilidade da microcamada catalítica para o catalisador Ta ₂ O ₅ /C (5,0% m/m Ta/C) em K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH = 2) como eletrólito suporte. A cronoamperometria foi registrada durante 6 horas com potencial aplicado ao sistema igual a -0,3 V. Adicionalmente, a voltametria de varredura linear foi obtida, antes e após a cronoamperometria, com velocidade de varredura igual a 5,0 mV s ⁻¹ e velocidade de rotação angular de 900 rpm.	49

Figura 4. 10 – Difrátogramas de raios X para: (A) catalisador MoO ₃ /C (10,0% (m/m) Mo/C), (B) carbono Printex 6L tratado termicamente e (C) JCPDS característico da fase MoO ₃ (#5-508).....	50
Figura 4. 11 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador MoO ₃ /C (10,0 (m/m) Mo/C) em: (A, C) campo escuro e (B) campo claro; (D) Padrão de difração de elétrons referentes aos principais planos cristalinos da estrutura do MoO ₃	51
Figura 4. 12 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, para o catalisador MoO ₃ /C (10,0 (m/m) Mo/C), do (A) C (1s) e (B) O (1s).....	52
Figura 4. 13 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X do Mo (3d) para o catalisador MoO ₃ /C (10,0 (m/m) Mo/C).	53
Figura 4. 14 – Voltametria cíclica em solução eletrólito suporte (K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH = 2)), saturada com N _{2(g)} , para o catalisador MoO ₃ /C (10,0% (m/m) Mo/C) a velocidade de varredura igual a 50 mV s ⁻¹ . Essa voltametria refere-se ao registro dos 10 primeiros ciclos em uma serie composta por 100 repetições.....	54
Figura 4. 15 – Voltametria cíclica em solução eletrólito suporte (K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH = 2)), saturada com N _{2(g)} , para o carbono Printex 6L tratado termicamente e para o catalisador MoO ₃ /C (10,0% (m/m) Mo/C) registrada a 10 mV s ⁻¹	55
Figura 4. 16 – Estudo da reprodutibilidade para a atividade catalítica da microcamada MoO ₃ /C (10,0% m/m Mo/C) frente à RRO, assim como, seus produtos de reação utilizando-se o eletrodo de disco-anel rotatório. A voltametria de varredura linear foi registrada em eletrólito suporte composto por K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH = 2), com velocidade de varredura igual a 5,0 mV s ⁻¹ e velocidade de rotação angular de 900 rpm (E _{anel} = +1,0 V). Todas as voltametrias, referem-se a mesma microcamada porosa.....	56
Figura 4. 17 – Estudo da reação de redução do oxigênio para o carbono Printex 6L tratado termicamente e para o catalisador MoO ₃ /C contendo 10,0% e 15,0% (m/m) Mo/C (composição nominal). A voltametria de varredura linear foi registrada em eletrólito suporte composto por K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH = 2), com velocidade de varredura igual a 5,0 mV s ⁻¹ e velocidade de rotação angular de 900 rpm (E _{anel} = +1,0 V).	57
Figura 4. 18 – Estudo da estabilidade da microcamada catalítica para o catalisador MoO ₃ /C (10,0% m/m Mo/C) em K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH = 2) como eletrólito suporte. A cronoamperometria foi registrada durante 6 horas com potencial aplicado ao sistema igual a -0,3 V. Adicionalmente, a voltametria de varredura linear foi obtida, antes e após a cronoamperometria, com velocidade de varredura igual a 5,0 mV s ⁻¹ e velocidade de rotação angular de 900 rpm.	59
Figura 4. 19 – Difrátogramas de raios X para: (A) catalisador Nb ₂ O ₅ /C (5,0% (m/m) Nb/C), (B) carbono Printex 6L tratado termicamente e (C) JCPDS característico da fase Nb ₂ O ₅ (#30-873).	60
Figura 4. 20 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador Nb ₂ O ₅ /C (5,0 (m/m) Nb/C) em: (A) campo escuro e (B) campo claro; (C) Histograma da estimativa do tamanho médio de partícula; (D) Padrão de difração de elétrons referentes aos principais planos cristalinos da estrutura do Nb ₂ O ₅ e (E) Microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução e refinamento por transformada de Fourier.	61
Figura 4. 21 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, para o catalisador Nb ₂ O ₅ /C (5,0 (m/m) Nb/C), do (A) C (1s) e (B) O (1s).	62
Figura 4. 22 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X do Nb (3d) para o catalisador Nb ₂ O ₅ /C (5,0 (m/m) Nb/C).	63

Figura 4. 23 – Voltametria cíclica em solução eletrólito suporte (K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (pH = 2)), saturada com $\text{N}_{2(\text{g})}$, para o carbono Printex 6L tratado termicamente e para o catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ (5,0% (m/m) Nb/C) registrada a 10 mV s^{-1}	64
Figura 4. 24 – Estudo da reação de redução do oxigênio para o carbono Printex 6L tratado termicamente e para o catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ com diferentes composições mássicas Nb/C. A voltametria de varredura linear foi registrada em eletrólito suporte composto por K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (pH = 2), com velocidade de varredura igual a 5,0 mV s^{-1} e velocidade de rotação angular de 900 rpm (Eanel = +1,0 V).	65
Figura 4. 25 – Estudo da estabilidade da microcamada catalítica para o catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ (5,0% m/m Nb/C) em K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (pH = 2) como eletrólito suporte. A cronoamperometria foi registrada durante 6 horas com potencial aplicado ao sistema igual a -0,3 V. Adicionalmente, a voltametria de varredura linear foi obtida, antes e após a cronoamperometria, com velocidade de varredura igual a 5,0 mV s^{-1} e velocidade de rotação angular de 900 rpm.	67
Figura 4. 26 – Difrátogramas de raios X para: (A) catalisador ZrO_2/C (5,0% (m/m) Zr/C), (B) carbono Printex 6L tratado termicamente e (C) JCPDS característico da fase ZrO_2 (#89-9060).	68
Figura 4. 27 –Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador ZrO_2/C (5,0 (m/m) Zr/C) em: (A) campo claro e (C) campo escuro; (B) Histograma da estimativa do tamanho médio de partícula e (D) Padrão de difração de elétrons referentes aos principais planos cristalinos da estrutura do ZrO_2	69
Figura 4. 28 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, para o catalisador $\text{Zr}_2\text{O}_2/\text{C}$ (5,0 (m/m) Zr/C), do (A) C (1s) e (B) O (1s).	70
Figura 4. 29 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X do Zr (3d) para o catalisador ZrO_2/C (5,0 (m/m) Zr/C).....	71
Figura 4. 30 – Voltametria cíclica em solução eletrólito suporte (K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (pH = 2)), saturada com $\text{N}_{2(\text{g})}$, para o carbono Printex 6L tratado termicamente e para o catalisador ZrO_2/C (5,0% (m/m) Zr/C) registrada a 10 mV s^{-1}	72
Figura 4. 31 – Estudo da reação de redução do oxigênio para o carbono Printex 6L tratado termicamente e para o catalisador ZrO_2/C com diferentes composições mássicas Zr/C. A voltametria de varredura linear foi registrada em eletrólito suporte composto por K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (pH = 2), com velocidade de varredura igual a 5,0 mV s^{-1} e velocidade de rotação angular de 900 rpm (Eanel = +1,0 V).	73
Figura 4. 32 – Estudo da estabilidade da microcamada catalítica para o catalisador ZrO_2/C (5,0% m/m Zr/C) em K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (pH = 2) como eletrólito suporte. A cronoamperometria foi registrada durante 6 horas com potencial aplicado ao sistema igual a -0,3 V. Adicionalmente, a voltametria de varredura linear foi obtida, antes e após a cronoamperometria, com velocidade de varredura igual a 5,0 mV s^{-1} e velocidade de rotação angular de 900 rpm.	75
Figura 4. 33 – Estudo da reação de redução do oxigênio para o carbono Printex 6L antes e após o tratamento térmico e para os catalisadores $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{C}$ (5,0% (m/m) Ta/C), MoO_3/C (10,0% (m/m) Mo/C), $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ (5,0% (m/m) Nb/C) e ZrO_2/C (5,0% (m/m) Zr/C). A voltametria de varredura linear foi registrada em eletrólito suporte composto por K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (pH = 2), com velocidade de varredura igual a 5,0 mV s^{-1} e velocidade de rotação angular de 900 rpm (Eanel = +1,0 V).	77
Figura 4. 34 – Análise quantitativa da eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 e do número total de elétrons transferidos durante a RRO para o carbono Printex 6L, antes e após o tratamento	

térmico, e para os catalisadores Ta ₂ O ₅ /C (5,0% (m/m) Ta/C), MoO ₃ /C (10,0% (m/m) Mo/C), Nb ₂ O ₅ /C (5,0% (m/m) Nb/C) e ZrO ₂ /C (5,0% (m/m) Zr/C).	78
Figura 4. 35 – Difratomogramas de raios X para: (A) óxido de grafeno, (B) óxido de grafeno reduzido e (C) carbono Printex 6L.....	80
Figura 4. 36 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X do C (1s) para: (A) óxido de grafeno e (C) óxido de grafeno reduzido. XPS do O (1s) para: (B) óxido de grafeno e (D) óxido de grafeno reduzido.....	81
Figura 4. 37 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, para o carbono Printex 6L, do (A) C (1s) e (B) O (1s).....	82
Figura 4. 38 – Voltametria cíclica em solução eletrólito suporte (K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH = 2)), saturada com N _{2(g)} (linha pontilhada) e com O _{2(g)} (linha sólida), para o óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e carbono Printex 6L registrada a 50 mV s ⁻¹	83
Figura 4. 39 – Estudo da reação de redução do oxigênio para o óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e para o carbono Printex 6L. A voltametria de varredura linear foi registrada em eletrólito suporte composto por K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH = 2), com velocidade de varredura igual a 5,0 mV s ⁻¹ e velocidade de rotação angular de 900 rpm (E _{anel} = +1,0 V).....	85
Figura 4. 40 – Voltametria cíclica em solução eletrólito suporte (NaOH 0,1 mol L ⁻¹), saturada com N _{2(g)} (linha pontilhada) e com O _{2(g)} (linha sólida), para o óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e carbono Printex 6L registrada a 50 mV s ⁻¹	86
Figura 4. 41 – Estudo da reação de redução do oxigênio para o óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e para o carbono Printex 6L. A voltametria de varredura linear foi registrada em eletrólito suporte composto por NaOH 0,1 mol L ⁻¹ , com velocidade de varredura igual a 5,0 mV s ⁻¹ e velocidade de rotação angular de 900 rpm (E _{anel} = +0,5 V).	87
Figura 4. 42 – Análise termogravimétrica para o óxido de grafeno, em fluxo de ar sintético, entre 25 a 850 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	89
Figura 4. 43 – Difratomogramas de raios X para: (A) óxido de grafeno reduzido, (B) catalisador Nb ₂ O ₅ -rGO (5,0% (m/m) Nb/GO) e (C) JCPDS característico da fase Nb ₂ O ₅ (#30-873).....	90
Figura 4. 44 – (A) (B) Microscopia eletrônica de transmissão para o Nb ₂ O ₅ puro a diferentes ampliações; (C) Microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução para o Nb ₂ O ₅ puro e (D) Padrão de difração de elétrons referentes aos principais planos da estrutura ortorrômbica do Nb ₂ O ₅	91
Figura 4. 45 – (A) (B) Microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução para o catalisador Nb ₂ O ₅ -rGO a diferentes ampliações; (C) Histograma da estimativa do tamanho médio de partícula e (D) Padrão de difração de elétrons para Nb ₂ O ₅ -rGO.	92
Figura 4. 46 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, para o catalisador Nb ₂ O ₅ -rGO, do (A) C (1s) e (B) O (1s).	93
Figura 4. 47 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X do Nb (3d) para o catalisador Nb ₂ O ₅ -rGO.	94
Figura 4. 48 – Voltametria cíclica em solução eletrólito suporte (K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH = 2)), saturada com N _{2(g)} (linha pontilhada) e com O _{2(g)} (linha sólida), para o óxido de grafeno reduzido e para o catalisador Nb ₂ O ₅ -rGO registrada a 50 mV s ⁻¹	95

Figura 4. 49 – Estudo da reação de redução do oxigênio para o carbono Printex 6L, óxido de grafeno reduzido e para o catalisador Nb ₂ O ₅ -rGO (5,0% (m/m) Nb/GO). A voltametria de varredura linear foi registrada em eletrólito suporte composto por K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH = 2), com velocidade de varredura igual a 5,0 mV s ⁻¹ e velocidade de rotação angular de 900 rpm (E _{anel} = +1,0 V).	96
Figura 4. 50 – Dependência entre o potencial com o número de elétrons transferidos e com a eficiência de corrente para a eletrogeração de H ₂ O ₂ durante a RRO em K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH = 2) para o óxido de grafeno reduzido, o catalisador Nb ₂ O ₅ -rGO e para carbono Printex 6L.	97
Figura 4. 51 – Voltametria cíclica em solução eletrólito suporte (NaOH 0,1 mol L ⁻¹), saturada com N _{2(g)} (linha pontilhada) e com O _{2(g)} (linha sólida), para o óxido de grafeno reduzido e para o catalisador Nb ₂ O ₅ -rGO registrada a 50 mV s ⁻¹	99
Figura 4. 52 – Estudo da reação de redução do oxigênio para o carbono Printex 6L, óxido de grafeno reduzido e para o catalisador Nb ₂ O ₅ -rGO (5,0% (m/m) Nb/GO). A voltametria de varredura linear foi registrada em eletrólito suporte composto por NaOH 0,1 mol L ⁻¹ , com velocidade de varredura igual a 5,0 mV s ⁻¹ e velocidade de rotação angular de 900 rpm (E _{anel} = +0,5 V).	100
Figura 4. 53 – Dependência entre o potencial com o número de elétrons transferidos e com a eficiência de corrente para a eletrogeração de H ₂ O ₂ durante a RRO em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ para o óxido de grafeno reduzido, o catalisador Nb ₂ O ₅ -rGO e para o carbono Printex 6L.	101
Figura 4. 54 - Estudo da estabilidade da microcamada catalítica para o catalisador Nb ₂ O ₅ -rGO em K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH = 2) e em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ como eletrólito suporte. A cronoamperometria foi registrada durante 6 horas com potencial aplicado ao sistema igual a -0,3 V. Adicionalmente, a voltametria de varredura linear foi obtida, antes e após a cronoamperometria, com velocidade de varredura igual a 5,0 mV s ⁻¹ e velocidade de rotação angular de 900 rpm.	102
Figura 4. 55 – Difrátogramas de raios X para o catalisador ZrO ₂ -rGO com diferentes proporções mássicas de Zr: (A) 1,0% (m/m) Zr/GO; (B) 5,0% (m/m) Zr/GO e (C) 10,0% (m/m) Zr/GO.	103
Figura 4. 56 – (A) Microscopia eletrônica de transmissão para o ZrO ₂ puro; (B) Padrão de difração de elétrons para o ZrO ₂ puro; (C) Microscopia eletrônica de transmissão para o óxido de grafeno reduzido e (D) MET para o catalisador ZrO ₂ -rGO.	104
Figura 4. 57 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, para o catalisador ZrO ₂ -rGO (5,0% (m/m) Zr/GO), do (A) C (1s) e (B) O (1s).	105
Figura 4. 58 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X do Zr (3d) para o catalisador ZrO ₂ -rGO (5,0 (m/m) Zr/GO).	106
Figura 4. 59 – Voltametria cíclica em solução eletrólito suporte (K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH = 2)), saturada com N _{2(g)} (linha pontilhada) e com O _{2(g)} (linha sólida), para o óxido de grafeno reduzido e para o catalisador ZrO ₂ -rGO, com diferentes composições mássicas: 1,0; 5,0 e 10,0% Zr/GO, registrada a 50 mV s ⁻¹	107
Figura 4. 60 – Estudo da reação de redução do oxigênio para o carbono Printex 6L, óxido de grafeno reduzido e para o catalisador ZrO ₂ -rGO com diferentes composições mássicas Zr/GO. A voltametria de varredura linear foi registrada em eletrólito suporte composto por K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH = 2), com velocidade de varredura igual a 5,0 mV s ⁻¹ e velocidade de rotação angular de 900 rpm (E _{anel} = +1,0 V).	108

Figura 4. 61 – Dependência entre o potencial com o número de elétrons transferidos e com a eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 durante a RRO, em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$), para o óxido de grafeno reduzido, o catalisador $\text{ZrO}_2\text{-rGO}$ e o para carbono Printex 6L.....110

Figura 4. 62 – Voltametria cíclica em solução eletrólito suporte (NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), saturada com $\text{N}_{2(\text{g})}$ (linha pontilhada) e com $\text{O}_{2(\text{g})}$ (linha sólida), para o óxido de grafeno reduzido e para o catalisador $\text{ZrO}_2\text{-rGO}$, com diferentes composições mássicas: 1,0; 5,0 e 10,0% Zr/GO , registrada a 50 mV s^{-1} .111

Figura 4. 63 – Estudo da reação de redução do oxigênio para o carbono Printex 6L, óxido de grafeno reduzido e para o catalisador $\text{ZrO}_2\text{-rGO}$ com diferentes composições mássicas Zr/GO . A voltametria de varredura linear foi registrada em eletrólito suporte composto por NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura igual a $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ e velocidade de rotação angular de 900 rpm ($E_{\text{anel}} = +0,5 \text{ V}$).112

Figura 4. 64 – Dependência entre o potencial com o número de elétrons transferidos e com a eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 durante a RRO, em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, para o óxido de grafeno reduzido, o catalisador $\text{ZrO}_2\text{-rGO}$ e o para carbono Printex 6L.....113

Figura 4. 65 - Estudo da estabilidade da microcamada catalítica para o catalisador $\text{ZrO}_2\text{-rGO}$ em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$) e em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte. A cronoamperometria foi registrada durante 6 horas com potencial aplicado ao sistema igual a $-0,3 \text{ V}$. Adicionalmente, a voltametria de varredura linear foi obtida, antes e após a cronoamperometria, com velocidade de varredura igual a $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ e velocidade de rotação angular de 900 rpm.114

Figura 4. 66 – Estudo da reação de redução do oxigênio para o carbono Printex 6L, óxido de grafeno reduzido e para os catalisadores $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-rGO}$ (5,0% (m/m) Nb/GO) e $\text{ZrO}_2\text{-rGO}$ (1,0% (m/m) Zr/GO). A voltametria de varredura linear foi registrada em eletrólito suporte composto por (A) K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$), ($E_{\text{anel}} = +1,0 \text{ V}$) e (B) NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, ($E_{\text{anel}} = +0,5 \text{ V}$). Velocidade de varredura igual a $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ e velocidade de rotação angular de 900 rpm.....116

Figura 4. 67 – Análise quantitativa da eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 durante a RRO para o carbono Printex 6L, óxido de grafeno reduzido e para os catalisadores $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-rGO}$ (5,0% (m/m) Nb/GO) e $\text{ZrO}_2\text{-rGO}$ (1,0% (m/m) Zr/GO).117

LISTA DE TABELAS

Tabela 4. 1 – Análise quantitativa da eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 e do número total de elétrons transferidos durante a RRO para o carbono Printex 6L, antes e após o tratamento térmico, e para o catalisador Ta_2O_5/C com diferentes composições mássicas Ta/C.	47
Tabela 4. 2 – Análise quantitativa da eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 e do número total de elétrons transferidos durante a RRO para o carbono Printex 6L, antes e após o tratamento térmico, e para o catalisador MoO_3/C contendo 10,0% e 15,0% (m/m) Mo/C.	58
Tabela 4. 3 – Análise quantitativa da eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 e do número total de elétrons transferidos durante a RRO para o carbono Printex 6L, antes e após o tratamento térmico, e para o catalisador Nb_2O_5/C com diferentes composições mássicas Nb/C.	66
Tabela 4. 4 – Análise quantitativa da eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 e do número total de elétrons transferidos durante a RRO para o carbono Printex 6L, antes e após o tratamento térmico, e para o catalisador ZrO_2/C com diferentes composições mássicas Zr/C.	74
Tabela 4. 5 – Concentração atômica das fases químicas presentes sobre a superfície do óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e carbono Printex 6L obtida por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X para o C (1s) e para o O (1s).	82
Tabela 4. 6 – Análise quantitativa da eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 e do número total de elétrons transferidos durante a RRO, em solução eletrólito ácida, para o carbono Printex 6L, óxido de grafeno reduzido e para o catalisador ZrO_2 -rGO com diferentes composições mássicas Zr/rGO.	109
Tabela 4. 7 – Análise quantitativa da eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 e do número total de elétrons transferidos durante a RRO, em solução eletrólito alcalina, para o carbono Printex 6L, óxido de grafeno reduzido e para o catalisador ZrO_2 -rGO com diferentes composições mássicas Zr/rGO.	113
Tabela 4. 8 – Análise quantitativa da eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 e do número total de elétrons transferidos durante a RRO para o carbono Printex 6L, antes e após o tratamento térmico, assim como para o óxido de grafeno reduzido e para os catalisadores Ta_2O_5/C (5,0% (m/m) Ta/C), MoO_3/C (10,0% (m/m) Mo/C), Nb_2O_5/C (5,0% (m/m) Nb/C), ZrO_2/C (5,0% (m/m) Zr/C), Nb_2O_5 -rGO (5,0% (m/m) Nb/GO) e ZrO_2 -rGO (1,0% (m/m) Zr/GO).	119

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

POAs : Processos Oxidativos Avançados

AOPs: Advanced Oxidation Processes

RRO: reação de redução do oxigênio

ORR: Oxygen reduction reaction

EDG: eletrodos de difusão gasosa

ERH: eletrodo reversível de hidrogênio

RRDE – Eletrodo de disco-anel rotatório

RRDE – *Rotating Ring Disk Electrode*

C: carbono Printex 6L

GO: óxido de grafeno

GO: *graphene oxide*

rGO: óxido de grafeno reduzido

rGO: *reduced graphene oxide*

TBAQ: 2-terc-butil-9,10-antraquinona

NPs: nanopartículas

GNPs: *graphene nanoplatelets*

GPEA-IQSC-USP: Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais – Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo

INRS-ÉMT: *Institut National de la Recherche Scientifique – Énergie, Matériaux et Télécommunications*

UQAM: *Université du Québec à Montréal*

CBMM: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

TGA: Análise termogravimétrica

DRX: difração de raios X

JCPDS: *International Center of Diffraction Data*

MET: microscopia eletrônica de transmissão

SAED: padrão de difração de elétrons

STEM: microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura

EDXS: espectroscopia de raios X por dispersão de energia

XPS: espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

XPS: *X-ray photoelectron spectroscopy*

VC: voltametria cíclica

VL: voltametria linear

•OH: radical hidroxila

m/m: proporção mássica metal/substrato

E°: potenciais padrão de redução

rpm: rotação por minuto

I(H₂O₂)%: eficiência de corrente para eletrogeração de peróxido de hidrogênio

nt: número total de elétrons transferidos durante a reação de redução do oxigênio

ΔE: variação de potencial

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	18
2 - OBJETIVOS.....	28
3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	29
3.1 – Análise Termogravimétrica dos Substratos de Carbono	29
3.2 – Síntese dos Eletrocatalisadores Nanoestruturados	29
3.2.1 – Carbono Printex 6L Modificado com Óxidos Metálicos	29
3.2.2 – Óxido de Grafeno Reduzido Modificado com Óxidos Metálicos.....	31
3.3 – Caracterização Físico-Química dos Eletrocatalisadores.....	32
3.4 – Estudo da Reação de Redução do Oxigênio	33
3.4.1 – Caracterização Eletroquímica dos Eletrocatalisadores	33
3.4.2 – Análise Quantitativa da Eficiência de Corrente para a Eletrogeração de H ₂ O ₂ e do Número Total de Elétrons Trocados Durante a Redução do Oxigênio.....	35
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1 – Estudo da Reação de Redução do Oxigênio em Carbono Printex 6L Modificado com Óxidos Metálicos	36
4.1.1 – Caracterização Térmica do Carbono Printex 6L	36
4.1.2 – Carbono Printex 6L Modificado com Óxido de Tântalo.....	37
4.1.3 – Carbono Printex 6L Modificado com Óxido de Molibdênio	49
4.1.4 – Carbono Printex 6L Modificado com Óxido de Nióbio.....	60
4.1.5 – Carbono Printex 6L Modificado com Óxido de Zircônio	67
4.1.6 – Estudo Comparativo da Reação de Redução do Oxigênio em Ta ₂ O ₅ /C, MoO ₃ /C, Nb ₂ O ₅ /C e ZrO ₂ /C	75
4.2 – Estudo Comparativo da Eletrogeração de H₂O₂ em Diferentes Substratos de Carbono	79
4.2.1 – Caracterização Morfológica e Estrutural.....	79
4.2.2 – Caracterização Eletroquímica	83

4.3 – Estudo da Reação de Redução do Oxigênio em Óxido de Grafeno Reduzido Modificado com Óxidos Metálicos	88
4.3.1 – Caracterização Térmica do Óxido de Grafeno	88
4.3.2 – Óxido de Grafeno Reduzido Modificado com Óxido de Nióbio	89
4.3.3 – Óxido de Grafeno Reduzido Modificado com Óxido de Zircônio.....	103
4.3.4 – Estudo Comparativo da Reação de Redução do Oxigênio em Nb ₂ O ₅ -rGO e ZrO ₂ -rGO.....	115
4.4 – Estudo Comparativo da Reação de Redução do Oxigênio entre os Catalisadores Avaliados em Carbono Printex 6L e Óxido de Grafeno Reduzido	118
5 – CONCLUSÕES.....	122
6 – PERSPECTIVAS FUTURAS.....	125
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	126

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Considerações Iniciais

A reação de redução do oxigênio (RRO) tem atraído grande interesse devido a sua potencialidade em aplicação ambiental e em conversão de energia. O oxigênio pode ser reduzido eletroquimicamente na superfície do cátodo segundo duas rotas^{1, 2}. A primeira envolvendo a transferência de quatro elétrons, no qual o O₂ é completamente reduzido a H₂O. A segunda envolvendo a transferência de dois elétrons, no qual o O₂ é parcialmente reduzido a H₂O₂. Eletrocatalisadores compostos por platina e suas ligas, ainda são os materiais mais eficientes para a RRO via quatro elétrons³⁻⁷. Por outro lado, o carbono amorfo apresenta alta atividade catalítica para a eletrogeração de H₂O₂⁸.

Muitos autores tem reportado a eletrogeração in situ de H₂O₂ em Eletrodos de Difusão Gasosa (EDG)⁹⁻¹⁷, assim como o uso desse oxidante em Processos Oxidativos Avançados (POAs)¹⁸⁻²⁴ como uma eficaz e inovadora tecnologia para o tratamento de efluentes orgânicos²⁵. Nos processos oxidativos avançados, o H₂O₂ é utilizado como a principal fonte química para a obtenção do radical hidroxila (•OH). Esse radical possui elevado poder oxidante em fase aquosa e alto potencial padrão de redução (+ 2,730 V *versus* EPH)²⁶. Portanto, o •OH é capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos a CO₂, H₂O e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos^{27, 28}.

Os eletrodos de difusão gasosa são compostos majoritariamente por uma matriz condutora de carbono amorfo^{18, 29-33}. Entretanto, o desenvolvimento de materiais mais eficazes para viabilizar a RRO pelo mecanismo envolvendo a transferência de dois elétrons ainda é de grande importância. Nesse contexto, muitos autores tem reportado a introdução de quinonas^{16, 34-37}, ftalocianinas metálicas^{10, 13, 15}, óxidos metálicos^{9, 12, 19, 38-40} entre outros⁴¹⁻⁴⁶ diretamente misturado ou incorporado ao carbono, assim como, o tratamento desse substrato.

O grafeno, isolado e identificado em 2004⁴⁷, é um dos materiais mais promissores em estudo no mundo. Esse material possui excelentes propriedades físicas e químicas, tais como alta condutividade elétrica⁴⁸, alta resistência mecânica⁴⁹, além de ótima estabilidade química⁵⁰ e elevada área superficial específica⁵¹. Dentre as diversas aplicações reportadas para o grafeno, ele pode ser usado como suporte para fixar nanopartículas metálicas e/ou semicondutoras⁵². Nestes materiais, o grafeno pode atuar simplesmente como suporte para as nanopartículas bem como de forma direta nas reações catalíticas^{44, 50, 53-61}.

Óxidos ácidos, tais como Ta₂O₅, MoO₃, Nb₂O₅ e ZrO₂, quando adicionados ao carbono podem aumentar a acidez da superfície do material proporcionando maior hidrofilicidade e, conseqüentemente, maior atividade para a reação de redução do oxigênio^{38, 62}. Entretanto, as propriedades catalíticas desses materiais dependem significativamente do método de síntese empregado e da conjugação com outros componentes ativos⁶³.

1.2 – Reação de Redução do Oxigênio Molecular

A reação de redução do oxigênio é complexa do ponto de vista cinético/mecanístico, pois é uma reação lenta comparada a outras reações eletródicas. Além disso, a redução do oxigênio é uma reação multieletrônica a qual inclui várias etapas elementares no mecanismo reacional⁶⁴.

Em solução ácida, a RRO ocorre segundo dois mecanismos globais:

Mecanismo envolvendo quatro elétrons:

Mecanismo envolvendo dois elétrons:

Sendo que o H₂O₂ formado pode ser reduzido em uma etapa posterior:

Ou sofrer decomposição química, segundo:

Em solução alcalina, as reações ilustradas acima podem ser reescritas como⁶⁴:

Mecanismo envolvendo quatro elétrons:

Mecanismo envolvendo dois elétrons:

Sendo que o HO_2^- formado pode ser reduzido em uma etapa posterior:

Ou sofrer decomposição química, segundo:

Os potenciais padrão de redução (E°) apresentados correspondem aos valores padrão da reação em função do eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) a 25 °C. Um fluxograma simplificado apresentando as possíveis rotas reacionais para a RRO, em solução ácida, é ilustrado na Figura 1.1.

Figura 1. 1 – Desenho esquemático do mecanismo da reação de redução do oxigênio em meio ácido.

Fonte: Adaptado de Wroblowa et al. J. Electroanal. Chem., 69 (1976) 195-201⁶⁵.

Como observado nessa figura, o O_2 adsorvido na superfície do eletrodo pode ser reduzido eletroquimicamente via dois mecanismos principais. Produção de H_2O , com uma constante de velocidade igual a k_1 , sem a formação de $\text{H}_2\text{O}_{2,\text{ad}}$ como intermediário (mecanismo envolvendo quatro elétrons) ou, formação de $\text{H}_2\text{O}_{2,\text{ad}}$, com uma constante de velocidade igual a k_2 (mecanismo envolvendo dois elétrons).

O peróxido de hidrogênio adsorvido pode ser reduzido eletroquimicamente a água com uma constante de velocidade igual a k_3 , envolvendo a transferência de quatro elétrons no mecanismo global. Adicionalmente, esse oxidante pode sofrer decomposição química na superfície do eletrodo (k_4) ou dessorção para o seio da solução (k_5)⁶⁶.

Materiais que favorecem a redução do oxigênio envolvendo a transferência de quatro elétrons, produção de H_2O , são altamente requeridos como cátodo em células a combustível. Por outro lado, o H_2O_2 eletrogerado é utilizado como intermediário para a formação de

radicais hidroxilas. Esses radicais são aplicados como agentes oxidantes em processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes orgânicos.

As possíveis rotas reacionais e o número de elétrons envolvidos na RRO estão relacionados com os diferentes tipos de adsorção da molécula de O_2 na superfície catalítica. Em eletrocatalisadores modelo, como os formados por monocristais de Pt, há três formas pelas quais as moléculas de O_2 podem se adsorver a superfície catalítica, sendo elas indicadas pelos modelos de Griffith, Pauling e Ponte⁶⁷, conforme ilustrado na Figura 1.2.

Figura 1. 2 – Modelos de adsorção da molécula de oxigênio na superfície do eletrodo e possíveis rotas reacionais da reação de redução de oxigênio em meio ácido.

Fonte: Adaptado de Conway et al. **Comprehensive treatise of electrochemistry**. New York: Springer, 1983. 978p.⁶⁷.

No modelo de Griffith, a molécula de oxigênio se liga a um único sítio metálico. Por outro lado, no modelo de Ponte, a molécula de oxigênio se liga a dois sítios metálicos. Nesses modelos ocorre a quebra da ligação $O-O$ seguida pela protonação da molécula de oxigênio adsorvido ao metal, formando espécies hidroxiladas. Posteriormente, estas espécies são reduzidas em uma reação envolvendo a transferência de quatro elétrons, gerando água como produto final.

No modelo de Pauling, assim como no modelo de Griffith, a molécula de oxigênio se liga a um único sítio metálico. Nesse modelo, a RRO pode ocorrer segundo dois mecanismos distintos, formação de água via quatro elétrons ou produção de peróxido de hidrogênio via dois elétrons. Porém, na eletrogeração de H_2O_2 , não ocorre a quebra da ligação $O-O$.

Adicionalmente, estas formas de adsorção podem ocorrer simultaneamente e a preponderância de um ou outro mecanismo dependerá dos impedimentos estéricos, das propriedades eletrônicas e do espaçamento entre os sítios ativos, ou seja, da natureza do material eletródico.

Fundamentado nos mecanismos descritos, várias pesquisas^{9, 39, 40, 44, 60, 68-71} tem sido desenvolvidas buscando uma melhor compreensão da interação do oxigênio a metais não-nobres. Uma vez que, esses metais podem ser aplicados tanto em células a combustível, em substituição a platina, quanto para a eletrogeração de espécies oxidantes in situ.

Um eletrocatalisador que favoreça a transferência de quatro elétrons durante a RRO, deve apresentar uma alta força de adsorção com a molécula de oxigênio para permitir a quebra da ligação O–O. Porém, não deve inibir a adição do hidrogênio ao átomo de oxigênio. Essas interações podem ser correlacionadas com a posição da banda d⁶⁸ e com a curva de Vulcano para os metais⁶⁹, na qual Pt, Pd e Ir apresentam-se como os materiais mais promissores.

Por outro lado, o carbono tem sido reportado como eletrocatalisador para a eletrogeração de H₂O₂⁸. No entanto, o tratamento químico e a adição de materiais orgânicos ou inorgânicos a esse substrato podem alterar a atividade para a RRO⁷⁰⁻⁷⁵. Assim, a adsorção da molécula de oxigênio a superfície do carbono é fortemente influenciada pela estrutura física e porosa, além da natureza química da superfície⁷⁶.

O grafeno, nome dado à monocamada de grafite, isolado e identificado em 2004⁴⁷ por Andre Geim e Konstantin Novoselov (prêmio Nobel de Física em 2010), consiste em uma rede bidimensional constituída por uma estrutura hexagonal de átomos de carbono com hibridização sp², em que as distâncias C-C são aproximadamente 1,42 Å, com uma espessura de um átomo de carbono (aproximadamente 1 Angstrom = 10⁻⁸ cm)^{47, 77}. Esse material apresenta excelentes propriedades físicas e químicas, tais como alta condutividade térmica e elétrica⁴⁸, grande resistência mecânica⁴⁹, além de ótima estabilidade química⁵⁰.

A elevada área superficial específica⁵¹ associada às propriedades únicas desse substrato tornam o grafeno um material promissor para aplicação em diferentes campos da eletroquímica, como sensores^{78, 79}, capacitores^{80, 81}, baterias de lítio^{82, 83}, células solares⁸⁴, entre outros^{85, 86}. Além disso, o grafeno pode ser utilizado como catalisador para a reação de redução do oxigênio, tanto como suporte para nanopartículas inorgânicas quanto de forma direta nas reações catalíticas^{44, 50, 53-61}.

Diante da complexidade do estudo mecanístico da reação de redução do oxigênio em diferentes eletrocatalisadores, principalmente os compostos por metais não-nobres, a técnica de eletrodo de disco e anel rotatório (RRDE – *Rotating Ring Disk Electrode*) pode ser empregada com sucesso para verificar e diferenciar os mecanismos reacionais.

1.3 – Estudos Recentes da Aplicação do Carbono Printex 6L como Catalisador para a Reação de Redução do Oxigênio

O estudo comparativo entre dois pigmentos catalíticos, carbono Vulcan XC-72 R e carbono Printex 6L, para a RRO foi realizado por Assumpção et al.⁸, utilizando o eletrodo de disco-anel rotatório em NaOH 1,0 mol L⁻¹ como solução eletrólito suporte. Os resultados mostraram que o carbono Printex 6L apresentou superior atividade para a redução do oxigênio via 2 elétrons comparado ao carbono Vulcan XC-72 R. A diferença entre os dois substratos de carbono se deve à maior quantidade de grupos oxigenados ácidos na superfície do carbono Printex 6L, o que confere a esse material maior hidrofilicidade viabilizando a RRO para a produção de peróxido de hidrogênio.

Assumpção et al.⁸⁷ sintetizaram o nanocompósito CeO₂/C – Vulcan XC-72 R (4, 9 e 13% de CeO₂) utilizando o método dos precursores poliméricos. A cinética para a RRO foi avaliada com auxílio do eletrodo de disco-anel rotatório, em NaOH 1,0 mol L⁻¹. Os resultados mostraram que o catalisador 4% CeO₂/C apresentou melhor atividade para a RRO via 2 elétrons. Além disso, a introdução do óxido de cério ao carbono deslocou o valor do potencial inicial para a RRO para valores menos negativos ($\Delta E = 200$ mV), o que indica um menor consumo energético para esta reação. A partir desse estudo, os autores avaliaram a influência do método de preparação e do suporte de carbono na eletrogeração de H₂O₂ utilizando CeO₂ como modificador⁹. Os métodos de síntese estudados foram o processo sol-gel e o método dos precursores poliméricos, utilizando como suporte carbono Vulcan XC-72 R e carbono Printex 6L. Os resultados mostraram que, o eletrocatalisador suportado em carbono Printex 6L e preparado pelo método dos precursores poliméricos foi o mais eficiente para a produção de H₂O₂.

Um estudo comparativo entre diferentes métodos para a preparação do eletrocatalisador Co_xO_y suportado em carbono também foi realizado³⁹. Os catalisadores preparados pelo método sol-gel apresentaram atividade superior para a produção de H₂O₂. Segundo os autores, essa atividade pode ser explicada pela formação de uma mistura de óxidos, CoO e Co₂O₄, conferindo maior condutividade e consequentemente maior eficiência

para a RRO via 2 elétrons. Por outro lado, os materiais preparados pelo método dos precursores poliméricos apresentaram apenas uma fase, Co_3O_4 .

Campos et al.⁸⁸ estudou a sensibilidade ao tratamento térmico para catalisadores contendo cobalto. O mecanismo para a RRO foi verificado em RRDE e analisado pela equação de Koutecky-Levich, em HClO_4 0,1 mol L^{-1} . A eletrogeração de H_2O_2 diminui para materiais tratados termicamente a temperaturas acima de 500 °C devido à formação progressiva de partículas de Co metálico.

Feng et al.⁸⁹ investigaram a influência da composição das nanopartículas de CoSe_2 em carbono para a produção de H_2O_2 , em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} como eletrólito suporte. A atividade para a redução do oxigênio foi fortemente influenciada pela densidade de sítios catalíticos do modificador, CoSe_2 . Nesse estudo, o material contendo 20% (m/m) CoSe_2/C catalisou a RRO envolvendo a transferência de 3,5 elétrons, indicando que esse catalisador é um promissor material para uso como cátodo em células a combustível.

Um estudo comparativo entre diferentes proporções mássicas de WO_3/C (1, 5, 10 e 15%), além da influência do método de preparação dos catalisadores e do substrato suporte de carbono na RRO, foi realizado¹⁹. O material com a menor quantidade de tungstênio (1% WO_3/C), suportado em carbono Vulcan XC-72 R e preparado pelo método sol-gel foi o eletrocatalisador mais promissor para eletrogeração de H_2O_2 . Esse material foi utilizado na síntese do eletrodo de difusão gasosa, o qual produziu 585 mg L^{-1} de H_2O_2 em meio ácido (K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} / H_2SO_4 0,1 mol L^{-1}). Essa eletrogeração foi cinco vezes maior comparada a eletrogeração de H_2O_2 utilizando o EDG com carbono Vulcan XC-72 R sem modificação.

Nanomateriais compostos por estanho e níquel foram preparados pelo método dos precursores poliméricos por Antonin et al.³⁸. Os resultados mostraram que o material binário, SnNi/C , contendo 9% de metal na proporção 6:1 – Sn:Ni, foi o melhor eletrocatalisador para produção de H_2O_2 em NaOH 1,0 mol L^{-1} . Segundo os autores, a presença de espécies oxigenadas ácidas sobre o carbono e à maior concentração de defeitos nos parâmetros de rede do Ni_3Sn_4 aumentam a difusão do oxigênio e, conseqüentemente, favorece a redução do oxigênio via 2 elétrons.

A atividade catalítica para a RRO em carbono modificado com óxido de vanádio (V_2O_5) foi estudado por Moraes et al.¹² em NaOH 1,0 mol L^{-1} . Os autores obtiveram maior eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 com a adição do modificador ao carbono, ou seja, 68% de produção de H_2O_2 . A atividade para a RRO para esse catalisador foi

relacionada as propriedades ácidas do V_2O_5 , conferindo maior hidrofilicidade ao material, logo, maior atividade para a RRO envolvendo a transferência de 2 elétrons.

A atividade catalítica da ftalocianina de cobalto em carbono Printex 6L para a RRO foi investigada por Barros et al. e Reis et al.^{10, 90} em eletrólito suporte contendo H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} e K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} . Os resultados mostraram que a eficiência de corrente para formação de H_2O_2 aumentou de 69,7% para 81,5% ao adicionar o modificador ao carbono. Considerando esses resultados, os autores estudaram a eletrogeração de H_2O_2 em eletrodos de difusão gasosa e encontraram a produção de 176 mg L^{-1} de H_2O_2 para o EDG sem modificador e 331 mg L^{-1} de H_2O_2 para o EDG contendo 5% de ftalocianina de cobalto.

A eletrogeração de H_2O_2 para o carbono Printex 6L modificado com 2-etil-antraquinona (EAQ) foi estudado por Forti et al.⁷⁰. A presença do catalisador orgânico melhorou a eficiência da RRO via dois elétrons e reduziu o sobrepotencial para esta reação.

Valim et al.¹⁶ estudaram o comportamento eletroquímico do carbono Printex 6L modificado com 2-terc-butil-9,10-antraquinona. O estudo da RRO foi realizado utilizando-se a técnica do RRDE. A adição de 1% (m/m) de terc-butil-antraquinona (TBAQ) ao Printex 6L aumentou a corrente do anel, a qual está diretamente relacionada com a formação de H_2O_2 . Segundo os autores, a maior eletrogeração de H_2O_2 nesse catalisador pode ser explicado pelo mecanismo químico/eletroquímico para a RRO na superfície do material.

A atividade de catalisadores orgânicos para a eletrossíntese de H_2O_2 foi investigada por Wang et al.⁹¹, em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . O eletrodo contendo 10% de RF-AQ (riboflavina-antraquinona-2-carboxilato ester) em carbono apresentou a melhor atividade eletrocatalítica para a RRO via dois elétrons.

1.4 – Estudos Recentes da Aplicação do Grafeno como Catalisador para a Redução do Oxigênio

Wu et al.⁵³ prepararam *reduced graphene sheets* (RGSs) via redução química do óxido de grafite. O estudo da RRO foi realizado em eletrodo de disco-anel rotatório utilizando NaCl 3,5 % como solução eletrólito suporte. Os resultados mostraram que a redução do O_2 pode ocorrer pela redução eletroquímica do O_2 a H_2O_2 mediada por grupos quinona presentes na superfície do RGSs, e subsequente redução a H_2O , ou pela a redução direta do O_2 a H_2O .

Zhou et al.⁹² sintetizaram o nanocompósito antraquinona/grafeno via eletro-redução. O estudo da RRO foi realizado utilizando-se a técnica de RRDE em KCl 0,1 mol L^{-1} como

eletrólito suporte. Segundo os autores, o nanocompósito antraquinona/grafeno apresentou desempenho eletrocatalítico para a redução do oxigênio via dois elétrons.

Hu et al. prepararam nanopartículas de ouro (Au-NPs) suportadas em grafeno através da deposição eletroquímica de Au-NPs sobre a superfície de *graphene sheets*. Os resultados indicaram que o nanocompósito apresentou atividade catalítica para a RRO superior às Au-NPs ou ao grafeno sozinho, indicando o efeito sinérgico entre eles. Entretanto, o trabalho não mostra o estudo mecanístico para a RRO, logo, não é possível identificar se a RRO ocorre envolvendo a transferência de dois ou quatro elétrons.

O estudo comparativo do suporte de carbono modificado com nanopartículas de Fe_3O_4 , pelo método hidrotermal, é reportado por Wu et al.⁹³. As nanopartículas incorporadas ao grafeno apresentaram maior atividade para a RRO envolvendo a transferência de quatro elétrons, em solução alcalina, do que as nanopartículas incorporadas em carbono. Além disso, o catalisador Fe_3O_4 /grafeno exibiu maior durabilidade do que o catalisador Pt/C.

Barros et al.⁴⁰ estudaram a modificação do grafeno e do carbono Printex 6L com nanopartículas de Fe_3O_4 pelo método de precipitação usando NaBH_4 como agente redutor. O catalisador Fe_3O_4 /grafeno apresentou maior atividade para a RRO via dois elétrons (eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 igual a 62,0%) comparado ao Fe_3O_4 /C em KOH 1,0 mol L^{-1} .

A atividade para a RRO do grafeno modificado com MnO_x foi investigada por Wu et al.⁹⁴ em KOH 0,1 mol L^{-1} . O material apresentou maior atividade para a RRO via quatro elétrons, além de menor sobrepotencial comparado ao grafeno. O catalisador MnO_2 /*reduced graphene oxide* (rGO) também foi sintetizado por Qian et al.⁵⁵. Concomitantemente com o observado por Wu et al.⁹⁴, o composto MnO_2 /RGO apresentou atividade eletrocatalítica para a RRO envolvendo a transferência de quatro elétrons em meio alcalino (KOH 0,1 mol L^{-1}).

A eletrocatalise para a RRO foi estudada em eletrodo de carbono vítreo modificado com grafeno e com $\text{Co}(\text{OH})_2$ /grafeno usando a técnica de RRDE por Wu et al.⁴⁴ em KOH 0,1 mol L^{-1} . Os autores encontraram que a redução do oxigênio em grafeno ocorre via mecanismo indireto formando H_2O_2 como intermediário e subsequentemente, esse oxidante é reduzido a H_2O . O tratamento eletroquímico do grafeno em solução contendo $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ produziu nanopartículas de $\text{Co}(\text{OH})_2$ em grafeno e alterou a microestrutura desse substrato. O catalisador $\text{Co}(\text{OH})_2$ /grafeno apresentou alta atividade para a RRO via quatro elétrons e baixo sobrepotencial para a RRO.

Nanocristais de Co_3O_4 em grafeno foram sintetizados pelo método hidrotermal por Liang et al.⁵⁴. O catalisador Co_3O_4 /grafeno apresentou similar atividade para a RRO comparada aos catalisadores contendo platina. Porém, maior estabilidade em solução alcalina. A alta performance do catalisador Co_3O_4 /grafeno para a RRO, via quatro elétrons, ocorre devido ao efeito sinérgico entre as nanopartículas cristalinas de Co_3O_4 e o substrato de grafeno.

Shao et al.⁹⁵ reportaram *graphene nanoplatelets* (GNPs) como material suporte para nanopartículas de Pt visando aplicação em células a combustível. Pt/GNP apresentaram elevada estabilidade eletroquímica (2 a 3 vezes maior do que Pt/CNT ou Pt/C comercial – Etek). Os autores atribuíram esse desempenho ao alto grau de grafitização intrínseca do GNP e ao aumento da interação Pt-carbono em Pt/GNP.

A atividade para a RRO em eletrocatalisadores de Pd e Pt suportados em *graphene sheets* foi estudada por Seo et al.⁶⁰ em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O catalisador Pd/GNS apresentou superior atividade para a RRO envolvendo a transferência de quatro elétrons comparada ao eletrodo Pt/GNS.

Nanopartículas de Pt e Pt_3M ($\text{M} = \text{Co}$ e Cr) em grafeno foram preparadas pela redução do etilenoglicol por Rao et al.⁵⁶. A atividade catalítica para a RRO da Pt_3M /grafeno foi 3 a 4 vezes maior do que a atividade da Pt/grafeno em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. A elevada atividade catalítica para a liga Pt_3M frente à RRO via quatro elétrons foi atribuída a inibição de espécies (hidro) oxi formadas na superfície da Pt.

Antolini⁹⁶ escreveu um *review* descrevendo o grafeno como catalisador suporte para células a combustível em substituição ao carbono. A atividade para a RRO em catalisadores metálicos suportados em *graphene nanosheets* comparados àqueles suportados em carbono indicaram resultados contraditórios. De acordo com Ha et al.⁹⁷, a Pt suportada em grafeno apresentou atividade ligeiramente superior a atividade da Pt suportada em carbono. Wu et al.⁹⁷ observaram que a Pt suportada em grafeno exibiu potencial de meia onda similar ao da Pt suportada em carbono. Inversamente, Xin et al.⁹⁸ observaram que a Pt/GNS apresentou menor corrente limite difusional para a RRO do que a Pt/C. Outros autores^{99, 100} mostraram que o desempenho da Pt/GNS como cátodo em células à combustível foi menor do que o desempenho da Pt/C. Finalmente, Sato et al.¹⁰¹ estudaram a modificação do carbono e do grafeno com nanopartículas de Pt (mesmo tamanho médio de partícula). Os autores verificaram que a RRO depende da microestrutura do grafeno, uma vez que, os microporos presentes no grafeno afetam a difusão do oxigênio sobre a superfície do material.

2 - OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho consistem na obtenção e avaliação da atividade catalítica de nanopartículas de óxidos metálicos incorporadas em carbono Printex 6L e em grafeno no estudo da redução do oxigênio visando a eletrogeração de peróxido de hidrogênio. Difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X foram aplicados na caracterização morfológica e estrutural desses materiais. O mecanismo da reação de redução do oxigênio foi analisado pela técnica do eletrodo de disco-anel rotatório. O desenvolvimento deste projeto foi realizado em três etapas:

Na primeira etapa, partículas inorgânicas de Ta_2O_5 , MoO_3 , Nb_2O_5 ou ZrO_2 foram sintetizadas em carbono Printex 6L utilizando o método dos precursores poliméricos e a eficiência catalítica desses materiais para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio foi avaliada em meio ácido.

Na segunda etapa, foi realizado o estudo comparativo da reação de redução do oxigênio em diferentes substratos de carbono: carbono Printex 6L, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido, tanto em solução eletrólito ácida quanto em solução alcalina.

Posteriormente, partículas inorgânicas de Nb_2O_5 ou ZrO_2 foram preparadas em óxido de grafeno reduzido pela síntese hidrotérmica e a eficiência catalítica desses materiais para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio foi estudada em meio ácido e alcalino.

3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A seção procedimento experimental descreve os experimentos que foram realizados no Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais – Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo (GPEA-IQSC-USP) sob orientação do Professor Dr. Marcos R. V. Lanza e no *Institut National de la Recherche Scientifique – Énergie, Matériaux et Télécommunications* (INRS-ÉMT) localizado em Varennes – Quebec, Canadá, no qual a pesquisadora realizou estágio sanduíche durante 9 meses em colaboração com a Professora Dra. Ana C. Tavares.

Todo o estudo relacionado ao carbono Printex 6L, assim como a modificação do mesmo com óxidos metálicos, foi realizado no GPEA-IQSC-USP. Os estudos pertinentes ao grafeno foram realizados no INRS-ÉMT.

3.1 – Análise Termogravimétrica dos Substratos de Carbono

A estabilidade térmica dos substratos de carbono, Printex 6L e óxido de grafeno, foi investigada pela análise termogravimétrica, na qual foi registrada a variação de massa da amostra em função da temperatura aplicada ao sistema, utilizando-se um equipamento TGA-50 da Schimadzu. Os catalisadores foram aquecidos, em fluxo de ar sintético, entre 25 °C a 850 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

3.2 – Síntese dos Eletrocatalisadores Nanoestruturados

3.2.1 – Carbono Printex 6L Modificado com Óxidos Metálicos

A obtenção do carbono Printex 6L modificado com óxidos metálicos foi realizada por intermédio do método dos precursores poliméricos baseado na patente de Pechini¹⁰², utilizando-se etóxido de tântalo ((CH₃CH₂O)₅Ta – Aldrich), heptamolibdato de amônio tetrahidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O – Aldrich), oxalato de amônia e nióbio (NH₄[NbO(C₂O₄).H₂O] – CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração)), carbonato de zircônio, ([ZrO₂]₂.CO₂.H₂O – Aldrich), carbono Printex 6L (Evonic), ácido cítrico e etilenoglicol.

Nessa metodologia, o sal precursor foi introduzido em uma mistura contendo ácido cítrico e etilenoglicol, na proporção de 1 mol de metal : 10 mol de ácido cítrico : 40 mol de etilenoglicol, a 60 °C. Após homogeneização do sistema, adicionou-se a matriz carbono Printex 6L e deixou a suspensão formada sob agitação magnética por 20 minutos. Em seguida, esses materiais foram submetidos à calcinação em ar a 500 °C por 30 minutos. A Figura 3.1 ilustra a rota de preparação para esse material.

Os catalisadores foram preparados em diferentes composições nominais do modificador em relação à matriz carbono Printex 6L (m/m), os quais são especificados na seção resultados e discussão para cada catalisador em questão.

Além disso, o carbono Printex 6L foi termicamente tratado com ácido cítrico e etilenoglicol seguindo o mesmo procedimento descrito acima, porém, sem adição de quaisquer sais precursores do metal na primeira etapa de síntese. Esse procedimento foi realizado a fim de verificar a influência do método dos precursores poliméricos na atividade catalítica do carbono para a reação de redução do oxigênio.

Figura 3. 1 – Ilustração esquemática do processo de síntese do carbono Printex 6L nanoestruturado com óxido metálico.

Fonte: Autoria própria.

3.2.2 – Óxido de Grafeno Reduzido Modificado com Óxidos Metálicos

A solução de óxido de grafeno (GO) utilizada neste estudo foi preparada por um grupo de pesquisa da *Université du Québec à Montréal* (UQAM) sob orientação do Professor Dr. Mohamed Siaj utilizando-se o método Hummers¹⁰³. Nessa metodologia, fragmentos de grafite (3 g) foram adicionados a uma solução contendo ácido sulfúrico (360 mL) e ácido fosfórico 85% (40 mL). Em seguida, 18 g de permanganato de potássio foi acrescentado à suspensão. A mistura foi aquecida a 50 °C e mantida sob agitação magnética durante 12 horas. Em seguida, deixou-se o sistema esfriar à temperatura ambiente e neutralizou-se a suspensão com peróxido de hidrogênio 30% (6 mL). As partículas sólidas suspensas em solução foram removidas com auxílio de um sistema de filtração (297 µm). A solução de GO resultante foi lavada sucessivamente com água ultrapura, HCl 30% e etanol. Essa solução foi dispersa em éter anidro (400 mL) e suspensa em água ultrapura (5 mg mL⁻¹ – 650 mL) com auxílio de um agitador magnético (12 horas) e um ultrassom (1 hora).

A partir da análise termogravimétrica para o óxido de grafeno observou-se a baixa estabilidade térmica desse composto. Logo, a síntese de nanopartículas catalíticas sobre esse substrato pelo método dos precursores poliméricos foi limitada. Dessa forma, optou-se por utilizar a síntese hidrotermal conforme descrito por Liang *et al.*⁵⁴, no qual a síntese de nanopartículas catalíticas sobre o substrato ocorre em um sistema hermeticamente fechado.

Nessa metodologia, o sal precursor de nióbio, $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}]$, ou de zircônio, $[\text{ZrO}_2]_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, foi solubilizado em água e adicionado à solução de GO dispersa em etanol anidro ($C_{\text{GO-EtOH}} = 0,33 \text{ mg mL}^{-1}$). A suspensão formada foi mantida sob agitação magnética durante 10 horas a 80 °C. Em seguida, a mistura reacional foi transferida para um autoclave, no qual realizou-se a reação hidrotermal a 150 °C por 3 horas. O produto formado foi coletado por centrifugação, lavado com água e liofilizado durante 24 horas.

Os catalisadores foram preparados em diferentes composições nominais do modificador em relação ao óxido de grafeno (m/m), os quais são especificados na seção resultados e discussão para cada catalisador em questão.

O mesmo procedimento descrito acima foi utilizado para a preparação do branco, rGO, porém sem adição de quaisquer sais precursores do metal na primeira etapa de síntese. A Figura 3.2 ilustra a rota de preparação para os catalisadores rGO e $\text{M}_x\text{O}_y\text{-rGO}$.

Figura 3. 2 – Ilustração esquemática do processo de síntese do óxido de grafeno reduzido nanoestruturado com óxido metálico.

Fonte: Adaptado de Carneiro et al. Journal of Catalysis, 332 (2015) 51-61.

3.3 – Caracterização Físico-Química dos Eletrocatalisadores

A caracterização morfológica e microestrutural dos catalisadores foi investigada por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (*X-ray photoelectron spectroscopy* – XPS).

A estrutura dos óxidos catalíticos foi, inicialmente, avaliada pela técnica de difração de raios X utilizando-se um difratômetro Rigaku Rotaflex operando com radiação $Cu-K_{\alpha}$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) a 40 kV – 80 mA. A identificação das fases cristalinas dos compostos formados foi realizada por comparação com padrões pré-determinados utilizando as fichas cristalográficas

JCPDS (*International Center of Diffraction Data*) presentes na base de dados do programa Search Match, além de trabalhos prévios publicados na literatura.

A distribuição e o tamanho médio das partículas catalíticas sobre o substrato de carbono, assim como o padrão de difração de elétrons (SAED), foram investigados por microscopia eletrônica de transmissão utilizando-se um microscópio Philips TECNAI G2F20 operando a 120 kV. As amostras foram preparadas pela dispersão do catalisador em álcool isopropílico. A suspensão formada foi depositada sobre grades de cobre revestidas com carbono (CF300-Cu, Electron Microscopy Ltda.). A determinação do diâmetro médio das partículas e a distância interplanar nas imagens SAED foram analisados com auxílio do software ImageJ.

As espécies presentes na superfície dos compósitos foram avaliadas a partir de medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. As amostras de carbono Printex 6L modificado foram analisadas utilizando-se um espectrômetro comercial UNISPECS UHV System (Universidade Estadual Paulista) com uma pressão de 1×10^{-9} torr e uma linha de Mg como fonte de ionização (Mg K_{α} , $h\nu = 1253,6$ eV). As análises de XPS para as amostras contendo grafeno foram investigadas com o espectrômetro VG Escalab 220i-XL (*Institut National de la Recherche Scientifique*) com uma pressão de 1×10^{-9} torr e uma linha de Al como fonte policromática de ionização (Al K_{α} , $h\nu = 1486,6$ eV). As medidas, para todos os catalisadores, foram realizadas com uma energia de raios X a 400 W ($15\text{kV} \times 26$ mA). Os espectros foram deconvoluídos utilizando-se uma função do tipo pseudo-Voigt, ou seja, combinações lineares de Gaussianas (70 %) e Lorentzianas (30 %), utilizando-se o software CasaXPS. O ruído inelástico dos espectros de alta resolução foi subtraído através do método de Shirley. A composição (at. %) da camada superficial foi determinada pelas proporções relativas das áreas dos picos corrigidas pelos fatores de sensibilidade atômica de Scofield. O pico do C (1s) a 284,6 eV foi utilizado como padrão interno para correção de todas as amostras.

3.4 – Estudo da Reação de Redução do Oxigênio

3.4.1 – Caracterização Eletroquímica dos Eletrocatalisadores

Todos os compósitos estudados foram analisados eletroquimicamente por voltametria cíclica (VC) e curvas de polarização no estado estacionário. Assim, utilizou-se um

potenciostato / galvanostato Autolab PGSTAT 128 N (Metrohm) e um eletrodo de disco-anel rotatório (Pine Instruments) composto por um anel de platina e um disco de carbono vítreo monolítico, com um coeficiente de coleção igual a 0,37. Além disso, foi utilizada uma célula eletroquímica convencional tendo como eletrodo de referência e contra eletrodo os eletrodos de Ag/AgCl e uma folha de Pt, respectivamente.

Os eletrodos de trabalho foram preparados pela dispersão de 1 mg do eletrocatalisador ou do suporte de carbono em 1 mL de água. Esse sistema foi homogeneizado em um banho de ultrassom durante 15 minutos. Após a homogeneização, uma alíquota de 20 μL da solução foi colocada no disco do eletrodo de disco-anel rotatório, e então seca em ar. Posteriormente, 20 μL de uma solução diluída de Nafion[®] (1:100 v/v nafion:água) foram adicionados à microcamada e seca com fluxo de $\text{N}_{2(\text{g})}$. Os compósitos contendo grafeno foram preparados conforme o procedimento descrito acima, porém, a massa do catalisador foi dispersa em álcool isopropílico.

As microcamadas compostas por carbono Printex 6L foram caracterizadas eletroquimicamente por voltametria cíclica em K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (pH = 2 – H_2SO_4) saturado com $\text{N}_{2(\text{g})}$, a velocidade de varredura igual a 10 mV s^{-1} . Enquanto que, as voltametrias cíclicas para compósitos pertinentes ao grafeno foram realizadas a velocidade de varredura igual a 50 mV s^{-1} , em eletrólito suporte ácido (K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} – pH = 2) e alcalino (NaOH 0,1 mol L^{-1}) saturado com $\text{N}_{2(\text{g})}$ e com $\text{O}_{2(\text{g})}$. O estudo em eletrólito alcalino e a velocidade de varredura igual a 50 mV s^{-1} foi realizado objetivando comparar os resultados obtidos nesse estudo com aqueles reportados na literatura para esse substrato.

O mecanismo para a reação de redução do oxigênio molecular em K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (pH = 2 – H_2SO_4) foi determinado por voltametria de varredura linear (VL) em eletrodo de disco-anel rotatório, no qual monitorou-se a eletrogeração de peróxido de hidrogênio na microcamada catalítica a partir de um potencial aplicado ao eletrodo de platina (anel) igual a +1,0 V. A seletividade para a eletrogeração de H_2O_2 sobre o grafeno foi adicionalmente estudada em NaOH 0,1 mol L^{-1} , mantendo-se um potencial aplicado ao anel de platina igual a +0,5 V. Todos os voltamogramas foram registrados a velocidade de varredura igual a 5,0 mV s^{-1} e a temperatura ambiente. Durante as medidas, o eletrodo de trabalho foi rotacionado a velocidade constante igual a 900 rpm. As voltametrias de varredura linear foram registradas em eletrólito suporte saturado com $\text{N}_{2(\text{g})}$ e com $\text{O}_{2(\text{g})}$, porém todas as curvas apresentadas na seção resultados e discussão foram corrigidas pela subtração do background obtido na VL em $\text{N}_{2(\text{g})}$.

A estabilidade dos catalisadores foi avaliada por cronoamperometria, em solução eletrólito suporte saturada com $O_{2(g)}$, aplicando-se um potencial fixo ao sistema igual a -0,3 V durante 6 horas. Além disso, registrou-se a voltametria de varredura linear antes e após a cronoamperometria com velocidade de varredura igual a $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ e velocidade de rotação angular de 900 rpm.

3.4.2 – Análise Quantitativa da Eficiência de Corrente para a Eletrogeração de H_2O_2 e do Número Total de Elétrons Trocados Durante a Redução do Oxigênio

A partir dos resultados obtidos por voltametria de varredura linear dos materiais estudados calculou-se a eficiência de corrente para eletrogeração de peróxido de hidrogênio ($I(H_2O_2)\%$) e o número total de elétrons trocados (n_t) durante a reação de redução do oxigênio, de acordo com as Equações I e II⁶, respectivamente.

$$I(H_2O_2) = \frac{200 \cdot I_a / N}{I_d + I_a / N} \quad (I)$$

$$n_t = \frac{4 \cdot I_d}{I_d + I_a / N} \quad (II)$$

Onde I_a é a corrente obtida na região do anel, I_d é a corrente obtida na região do disco e N o coeficiente de coleção do RRDE ($N = 0,37$).

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de melhor diferenciar os resultados obtidos nesse estudo, tanto em carbono Printex 6L quanto em óxido de grafeno reduzido, ambos os substratos de carbono modificados com óxidos metálicos, os “Resultados e Discussão” foram sistematizados em três partes:

4.1 – Estudo da Reação de Redução do Oxigênio em Carbono Printex 6L Modificado com Óxidos Metálicos;

4.2 – Estudo Comparativo da Eletrogeração de H_2O_2 em Diferentes Substratos de Carbono;

4.3 – Estudo da Reação de Redução do Oxigênio em Óxido de Grafeno Reduzido Modificado com Óxidos Metálicos.

4.1 – Estudo da Reação de Redução do Oxigênio em Carbono Printex 6L Modificado com Óxidos Metálicos

Nesta seção são abordados os resultados da caracterização morfológica e estrutural, assim como, o estudo da reação de redução do oxigênio para o carbono Printex 6L modificado com Ta_2O_5 , MoO_3 , Nb_2O_5 ou ZrO_2 . Além disso, é apresentado um estudo comparativo para o processo de eletrogeração do peróxido de hidrogênio entre os diferentes modificadores incorporados em carbono Printex 6L. Este estudo foi realizado no Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais do Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo.

4.1.1 – Caracterização Térmica do Carbono Printex 6L

A estabilidade térmica do substrato de carbono Printex 6L foi investigada pela análise termogravimétrica do material, Figura 4.1, a fim de estabelecer uma temperatura limite para a síntese de óxidos metálicos sobre a matriz condutora de carbono e evitar a oxidação do mesmo a CO_2 .

No intervalo de temperatura entre 25 °C a aproximadamente 500 °C, o carbono apresentou uma perda de massa de apenas 2%, a qual pode estar associada a remoção de água adsorvida sobre a superfície do material. Entretanto, a temperaturas acima de 600 °C foi

observada uma pronunciada perda de massa do carbono, sendo esse completamente degradado a CO_2 a 700 °C.

Figura 4. 1 – Análise termogravimétrica para o carbono Printex 6L, em fluxo de ar sintético, entre 25 a 850 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Fonte: Autoria própria.

A partir dessa análise estabeleceu-se a temperatura de 500 °C como a temperatura limite superior para a síntese de nanopartículas catalítica sobre a matriz carbono Printex 6L sem comprometer a estabilidade térmica do substrato de carbono.

4.1.2 – Carbono Printex 6L Modificado com Óxido de Tântalo

4.1.2.1 – Caracterização Morfológica e Estrutural

A estrutura cristalina do carbono Printex 6L e do óxido de tântalo incorporado em carbono foi, inicialmente, analisada a partir de medidas de difração de raios X. A identificação das fases cristalinas foi realizada utilizando-se como referência as fichas cristalográficas JCPDS. Os perfis dos difratogramas de raios X para o carbono Printex 6L, não tratado e tratado termicamente, e para o eletrocatalisador $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{C}$ estão apresentados na Figura 4.2.

Como verificado nas Figura 4.2B-C, nenhuma alteração na estrutura cristalina para o carbono Printex 6L foi observada após o tratamento térmico do mesmo. Os picos de difração observados em $2\theta = 25^\circ$ e $43,5^\circ$ são características desse material⁸.

De acordo com a ficha catalográfica JCPDS#27-1447, Figura 4.2D, a fase Ta_2O_5 apresenta picos cristalinos na mesma região em que o substrato de carbono apresenta uma banda⁸, ou seja, entre $2\theta = 20^\circ\text{--}30^\circ$. Consequentemente, nenhum pico associado à fase cristalina referente ao óxido de tântalo (V), Ta_2O_5 , foi identificado para o eletrocatalisador contendo tântalo pela técnica de difração de raios X, Figura 4.2A.

Figura 4. 2 – Difratomogramas de raios X para: (A) catalisador $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{C}$ (5,0% (m/m) Ta/C), (B) carbono Printex 6L tratado termicamente, (C) carbono Printex 6L e (D) JCPDS característico da fase Ta_2O_5 (#27-1447).

Fonte: Autoria própria.

Imagens por microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{C}$ são apresentadas na Figura 4.3. A imagem em campo claro (*Bright field*) é formada pelo feixe de elétrons transmitido pela amostra. Assim, os pontos mais escuros na Figura 4.3A podem ser associados ao Ta_2O_5 (maior massa atômica) e a região mais clara ao carbono Printex 6L (menor massa atômica). Por outro lado, a imagem em campo escuro (*Dark field*) é formada pelo feixe de elétrons difratados em um plano específico. Logo, o contraste brilhante na Figura 4.3C pode ser relacionado a difração de elétrons pela estrutura cristalinidade do modificador incorporado ao carbono Printex 6L, pois esse substrato possui uma estrutura amorfa conforme reportado na literatura⁸ e verificado na Figura 4.2. Como apresentado no

histograma de distribuição de tamanho, Figura 4.3B, as partículas catalíticas de óxido de tântalo possuem tamanho médio de aproximadamente $2,1 \pm 0,3$ nm.

Figura 4. 3 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{C}$ (5,0 (m/m) Ta/C) em: (A) campo claro e (C) campo escuro; (B) Histograma da estimativa do tamanho médio de partícula; (D) Padrão de difração de elétrons referentes aos principais planos cristalinos da estrutura do Ta_2O_5 ; (E) Imagem de MET e mapeamento elemental para o (F) tântalo, (G) oxigênio e (H) carbono.

Fonte: Autoria própria.

O padrão de difração de elétrons (SAED) é característico para cada amostra e ocorre devido à interação do feixe de elétrons com a estrutura atômica da mesma. A partir das imagens SAED obtém-se informações sobre a ordenação cristalina do material, ou seja, se a estrutura é amorfa, mono ou policristalina. Nessa imagem, a distância do padrão de difração de elétrons é inversamente proporcional à distância interplanar do plano atômico referente à difração. Logo, torna-se possível correlacionar a distância interplanar com as fichas catalográficas JCPDS e identificar a estrutura cristalina de um dado material.

Na Figura 4.3D é apresentado o padrão de difração de elétrons para o catalisador Ta₂O₅/C. A organização dos elétrons difratados em forma de anéis reflete a estrutura policristalina do óxido de tântalo. Além disso, a presença de anéis difuso nessa figura é característico do substrato de carbono Printex 6L, o qual possui uma estrutura amorfa.

A partir dos planos de rede de difração bem definidos, Figura 4.3D, confirmou-se a estrutura cristalina das nanopartículas de Ta₂O₅, uma vez que, as distâncias interplanares de 3,36 Å e 3,63 Å correspondem aos planos cristalinos (0 1 5) e (0 1 3) (JCPDS#27-1447), respectivamente.

A distribuição dos elementos presentes na amostra foi avaliada a partir de um mapeamento dos elementos químicos por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDXS) no modo varredura (STEM), como mostrado na Figura 4.3F-H. A área selecionada para o mapeamento pode ser observada no quadro em vermelho na Figura 4.3E (imagem em campo escuro). Os resultados da análise confirmaram a presença dos elementos Ta, O e C distribuídos em toda a extensão da amostra. Porém, observou-se uma maior concentração do Ta na região de contraste brilhante da Figura 4.3E, ou seja, nas regiões cristalinas.

Nas Figuras 4.4A e 4.4B são apresentadas a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X do C (1s) para o carbono Printex 6L antes e após o tratamento térmico em ar a 500 °C por 30 minutos. O espectro para ambos materiais pode ser deconvoluído em quatro componentes químicos associados à fase aromática (C-C sp²) centralizado a 284,4 eV e a grupos oxigenados na forma de álcool/éter (C-O) a 285,7 eV, carbonila (C=O) a 287,0 eV e carboxila (O-C=O) a 289,5 eV^{104, 105}.

A principal componente do espectro do C (1s) para o carbono Printex 6L antes da calcinação refere-se a fase aromática, porém com o tratamento térmico do mesmo há uma redução dessa fase. Concomitantemente, ocorre um aumento de 17% para 32% da proporção de grupos oxigenados na superfície do carbono, o que pode tornar a estrutura mais reativa para a redução do oxigênio¹⁰⁶⁻¹¹⁰ uma vez que, a presença de grupos funcionais oxigenados

facilitam a transferência de elétrons na superfície do material. É importante notar que, de acordo com os resultados obtidos com a análise termogravimétrica, o carbono Printex 6L permanece termicamente estável a 500 °C.

As principais componentes do espectro do O (1s) para o carbono Printex 6L, Figura 4.4C, podem ser atribuídas aos grupos C=O a 532,7 eV e O-C=O a 534,0 eV, os quais foram previamente identificados na análise do espectro do C (1s). Uma pequena componente observada à alta energia de ligação, 535,5 eV, está associada à água molecular¹⁰⁵ adsorvida na superfície das partículas. O espectro do O (1s) para o catalisador Ta₂O₅/C, Figura 3D, apresentou as mesmas fases químicas identificadas para o carbono Printex 6L porém, há um pico adicional a 530,7 eV relacionado a ligação O-Ta¹⁰⁵.

Figura 4. 4 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X do C (1s) para: (A) carbono Printex 6L e (B) carbono Printex 6L tratado termicamente. XPS do O (1s) para: (C) carbono Printex 6L e (D) catalisador Ta₂O₅/C (5,0 (m/m) Ta/C).

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 4.5 é apresentado o espectro do Ta (4f) deconvoluído para o catalisador Ta₂O₅/C. De acordo com essa figura, o espectro do Ta (4f) pode ser ajustado com apenas um par de componentes spin-órbita a uma distância fixa de 1,9 eV. A energia característica da ligação centralizada a 27,1 eV (Ta 4f_{7/2}) corresponde a fase Ta₂O₅¹⁰⁵. Esse resultado, associado com a difração de raios X e com difração de elétrons (imagem SAED), fornece uma clara evidência da presença da fase Ta₂O₅ sobre a superfície do carbono Printex 6L.

Figura 4. 5 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X do Ta (4f) para o catalisador Ta₂O₅/C (5,0 (m/m) Ta/C).

Fonte: Autoria própria.

4.1.2.2 – Caracterização Eletroquímica

O comportamento eletroquímico para os eletrodos de carbono vítreo monolítico, carbono Printex 6L antes e após o tratamento térmico e para o catalisador Ta₂O₅/C em K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH = 2) foi, primeiramente, investigado por voltametria cíclica no intervalo de potencial entre +0,6 V a -0,6 V, a velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ em solução eletrólito suporte saturado com nitrogênio gasoso, Figura 4.6.

A inexistência de picos de corrente em toda a faixa de potencial estudada para o carbono Printex 6L indica que as correntes observadas são de natureza capacitiva¹¹¹. Após o tratamento térmico do carbono foi observado a presença de um pico entre +0,1 V a 0,0 V, evidenciado na Figura 4.6. Como mostrado no espectro de XPS, esse pico pode estar

associado ao aumento dos grupos funcionais oxigenados sobre a superfície do material. Nenhum par redox foi observado no voltamograma cíclico para o carbono vítreo monolítico.

O voltamograma cíclico para o eletrocatalisador $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{C}$ apresentou um pico entre +0,4 V a 0,0 V. A transição redox nesse intervalo de potencial pode estar associada à redução do Ta_2O_5 a Ta metálico conforme descrito no diagrama de equilíbrio, potencial versus pH, para o sistema tântalo-água a 25 °C (Equação III) por Pourbaix¹¹², e à presença de fases oxigenadas sobre a superfície catalítica provenientes do tratamento térmico durante o processo de síntese do material^{27, 28}.

A variação no valor da corrente em potenciais mais negativos (-0,4 a -0,6 V) refere-se ao início da reação de desprendimento do hidrogênio, o qual é proveniente da redução dos íons H^+ presentes na solução eletrólito suporte (pH = 2).

Figura 4. 6 – Voltametria cíclica em solução eletrólito suporte (K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (pH = 2)), saturada com $\text{N}_{2(\text{g})}$, para o eletrodo de carbono vítreo, carbono Printex 6L antes e após o tratamento térmico e para o catalisador $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{C}$ (5,0% (m/m) Ta/C) registrada a 10 mV s^{-1} .

Fonte: Autoria própria.

O estudo da reação de redução do oxigênio foi realizado a partir de medidas de voltametria de varredura linear, utilizando-se a técnica do eletrodo de disco-anel rotatório, a fim de avaliar a influência da modificação do carbono Printex 6L com óxidos metálicos, bem como a influência do tratamento térmico sobre o carbono proveniente do método de síntese das nanopartículas na atividade para a eletrogeração de H_2O_2 .

A redução do oxigênio empregando o eletrodo de disco-anel rotatório ocorre a partir de um mecanismo hidrodinâmico próximo à superfície do eletrodo. Esse mecanismo promove a convecção forçada da solução de eletrólito suporte e renova as espécies eletroativas sobre a superfície catalítica. Nesse sistema, o fluxo da solução entra em contato primeiramente com o eletrodo de disco, onde é depositado o material a ser estudado e onde ocorre a reação de redução do oxigênio e possíveis reações acopladas (Equações IV – VII). O oxigênio dissolvido na solução é reduzido e os produtos formados a partir dessa reação são encaminhados para a região do eletrodo de anel polarizado anodicamente, o qual fica situado ao redor do disco do RRDE. Na região do anel é aplicado um potencial fixo suficiente para que ocorra a oxidação do peróxido de hidrogênio a água (Equação VIII), regenerando assim o oxigênio inicial.

Na Figura 4.7 são apresentadas as curvas de polarização no estado estacionário para os eletrodos de carbono vítreo monolítico, carbono Printex 6L antes e após o tratamento térmico e para o catalisador $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{C}$. As curvas foram registradas a 5 mV s^{-1} , com velocidade de rotação do eletrodo a 900 rpm em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$) como eletrólito suporte. Os valores de corrente detectados no disco referem-se à reação de redução do oxigênio e a possíveis reações acopladas como a redução do hidrogênio proveniente da solução eletrólito ácida ($\text{pH} = 2$), enquanto que os valores de corrente registrados no anel são associados a eletrogeração de H_2O_2 no eletrodo de disco.

A voltametria de varredura linear para o carbono Printex 6L pode ser dividida em três regiões. Inicialmente, a reação de redução do oxigênio é controlada pela transferência de carga (controle cinético), em seguida o processo atua sob regime misto, ou seja, transferência de carga e transporte de massa (controle difusional), a qual é seguido por uma região controlada apenas pelo transporte de massa. O carbono Printex 6L tratado termicamente, assim como os demais materiais estudados, apresentaram comportamento similar à matriz Printex 6L, ou seja, as correntes apresentadas no disco são governadas por regiões de controle cinético, seguida por regiões de controle misto e, por fim, por regiões de controle difusional. Além disso, observa-se que com o aumento do valor de corrente no eletrodo de disco proveniente da RRO tem-se um aumento do valor de corrente no eletrodo de anel, indicando a eletrogeração de H_2O_2 .

Figura 4. 7 – Estudo da reação de redução do oxigênio para o eletrodo de carbono vítreo, carbono Printex 6L antes e após o tratamento térmico e para o catalisador $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{C}$ com diferentes composições mássicas Ta/C. A voltametria de varredura linear foi registrada em eletrólito suporte composto por K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$), com velocidade de varredura igual a $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ e velocidade de rotação angular de 900 rpm ($E_{\text{anel}} = +1,0 \text{ V}$).

Fonte: Autoria própria.

Como observado na Figura 4.7, o carbono Printex 6L tratado termicamente apresentou maiores valores de corrente no anel comparado ao carbono não tratado indicando que, o aumento dos grupos funcionais oxigenados sobre a superfície do carbono torna o material mais ativo para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio. Além disso, os eletrocatalisadores $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{C}$, com diferentes proporções mássicas Ta/C , apresentaram maiores valores de corrente no anel do que os valores apresentados pelo carbono Printex 6L, sugerindo uma maior eletrogeração de H_2O_2 nos eletrocatalisadores contendo óxido de tântalo.

Nessa figura, pode-se observar que os eletrocatalisadores $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{C}$ exibiram menor potencial de meia-onda para a RRO do que o potencial de meia-onda apresentado pelo carbono Printex 6L possibilitando, portanto, a eletrogeração de H_2O_2 com menor consumo energético. O deslocamento do potencial para a RRO na presença do óxido de tântalo pode ser atribuído ao elevado sobrepotencial para RRO desse óxido ($\sim 0,95 \text{ V vs. EPH}$)^{113, 114}. Como apresentado na Figura 4.7, com o aumento do conteúdo de tântalo há um aumento do potencial de meia-onda para a RRO, o que ocorre devido às propriedades isolantes do Ta_2O_5 . Entretanto, como esse óxido está presente em baixas concentrações e disperso na matriz condutora de carbono, o efeito isolante do Ta_2O_5 não ocasiona uma diminuição significativa nas propriedades condutoras do material^{113, 114}.

O eletrodo de carbono vítreo monolítico apresentou maior sobrepotencial para a RRO comparado aos catalisadores avaliados nesse estudo. Além disso, esse material exibiu baixa atividade para a redução do oxigênio logo, para a eletrogeração de H_2O_2 no intervalo de potencial analisado. Assim, o eletrodo de carbono vítreo, onde o material a ser estudado é depositado, não interferiu nas análises dos catalisadores avaliados.

Segundo Mayrhofer et al.¹¹⁵, o valor de corrente limite difusional encontrado no eletrodo de disco é proporcional ao número de elétrons envolvidos na reação de redução do oxigênio. Conforme ilustrado na Figura 4.7, a corrente difusional para o carbono Printex 6L possui a mesma magnitude que os valores de corrente encontrados para os eletrocatalisadores $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{C}$ sugerindo que esses materiais possuem similar número de elétrons transferidos durante a RRO.

Considerando a voltametria de varredura linear, a partir da relação dos valores de corrente obtidos no eletrodo de disco e no eletrodo de anel, levando-se em conta suas áreas geométricas, é possível obter uma indicação quantitativa de qual etapa do mecanismo da redução do oxigênio está sendo favorecida, ou seja, o mecanismo envolvendo a transferência de dois elétrons, geração de H_2O_2 , ou mecanismo envolvendo a transferência de quatro

elétrons, produção de H_2O^{116} . Assim, a eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 e o número total de elétrons transferidos durante a RRO podem ser determinados quantitativamente de acordo com as equações I e II descritas na seção 3.4.1⁶.

Os valores de $I(\text{H}_2\text{O}_2)\%$ e n_t calculados para o carbono Printex 6L, antes e após o tratamento térmico, e para os eletrocatalisadores $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{C}$ estão apresentados na Tabela 4.1. Os calculados foram realizados no intervalo de potencial entre -0,3 V a -0,6 V, ou seja, na região de controle misto (cinético e difusional).

Tabela 4. 1 – Análise quantitativa da eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 e do número total de elétrons transferidos durante a RRO para o carbono Printex 6L, antes e após o tratamento térmico, e para o catalisador $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{C}$ com diferentes composições mássicas Ta/C.

	Carbono	Printex 6L	Eletrocatalisador (m/m) Ta/C		
	Printex 6L	Tratado	0,5%	1,0%	5,0%
$I(\text{H}_2\text{O}_2)\%$	65,3	76,5	79,5	80,2	83,2
n_t	2,7	2,5	2,4	2,4	2,3

Fonte: Autoria própria.

Conforme ilustrado na Tabela 4.1, o carbono Printex 6L possui eficiência de corrente para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio igual a 65,3% e 2,7 elétrons transferidos durante a RRO. Após o tratamento térmico do carbono, a eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 aumentou para 76,5% (~ 17%) com 2,5 elétrons transferidos durante a RRO.

A modificação do carbono Printex 6L com Ta_2O_5 tornou a estrutura do material aproximadamente 27% mais ativa para a eletrogeração de H_2O_2 comparada a atividade do carbono Printex 6L, e aproximadamente 9% mais ativa comparada ao Printex 6L tratado termicamente. Portanto, a maior atividade para a RRO no catalisador $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{C}$ pode ser atribuída ao efeito sinérgico entre as nanopartículas catalíticas de Ta_2O_5 com o aumento dos grupos funcionais oxigenados sobre a superfície do material após o tratamento térmico do mesmo. Nesse contexto, a presença do óxido de tântalo promove a RRO via mecanismo eletroquímico/químico. Na etapa eletroquímica, o óxido tântalo é reduzido no eletrodo

durante a varredura catódica. Em seguida, a molécula de oxigênio adsorve sobre a superfície do catalisador como descrito no modelo de Pauling^{67, 117, 118}, no qual o oxigênio é reduzido ocasionando a oxidação do tântalo (etapa química). Adicionalmente, a presença de grupos funcionais oxigenados sobre a superfície do catalisador atuam como sítios eletroativos favorecendo a transferência de elétrons para a RRO.

A reprodutibilidade das microcamadas catalíticas foi estudada utilizando o catalisador Ta₂O₅/C (5,0% m/m Ta/C). Assim, voltametrias de varredura linear foram registradas dez vezes a 900 rpm sendo que, para cada medida, o eletrodo de trabalho foi preparado separadamente.

Como observado na Figura 4.8, os valores de correntes obtidos no eletrodo de disco foram similares para todas as microcamadas preparadas mostrando a reprodutibilidade das análises realizadas com o eletrodo de disco-anel rotatório.

Figura 4. 8 – Estudo da reprodutibilidade da microcamada catalítica para a RRO do catalisador Ta₂O₅/C (5,0% m/m Ta/C) sobre o eletrodo de disco de carbono vítreo. A voltametria de varredura linear foi registrada em eletrólito suporte composto por K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH = 2), com velocidade de varredura igual a 5,0 mV s⁻¹ e velocidade de rotação angular de 900 rpm (E_{anel} = +1,0 V). Em cada voltametria, o eletrodo de trabalho foi preparado separadamente.

Fonte: Autoria própria.

A estabilidade do catalisador Ta₂O₅/C (5,0% m/m Ta/C) foi estudada a partir da análise por cronoamperometria durante um período de 6 horas, Figura 4.9. Os valores de corrente registrados durante a cronoamperometria foram constantes (~ -0,22 mA) em todo o intervalo de tempo estudado (t = 6 horas). Além disso, as voltametrias de varredura linear

registradas antes e após a cronoamperometria foram sobrepostas (Figura 4.9, inserida), mostrando novamente a estabilidade das nanopartículas catalíticas incorporadas no carbono.

Figura 4. 9 – Estudo da estabilidade da microcamada catalítica para o catalisador $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{C}$ (5,0% m/m Ta/C) em K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (pH = 2) como eletrólito suporte. A cronoamperometria foi registrada durante 6 horas com potencial aplicado ao sistema igual a -0,3 V. Adicionalmente, a voltametria de varredura linear foi obtida, antes e após a cronoamperometria, com velocidade de varredura igual a 5,0 mV s^{-1} e velocidade de rotação angular de 900 rpm.

Fonte: Autoria própria.

4.1.3 – Carbono Printex 6L Modificado com Óxido de Molibdênio

4.1.3.1 – Caracterização Morfológica e Estrutural

Os perfis dos difratogramas de raios X para o carbono Printex 6L e para o eletrocatalisador MoO_3/C estão apresentados na Figura 4.10. O padrão de difração de raios X para o Printex 6L contendo molibdênio, Figura 4.10A, exibiu picos de difração a $2\theta = 23,3^\circ$, $25,7^\circ$, $27,3^\circ$ e $33,7^\circ$ corresponde aos planos cristalinos (1 1 0), (0 4 0), (0 2 1) e (1 1 1), respectivamente, da fase MoO_3 de acordo com o JCPDS#5-508 (Figura 4.10C). Como descrito na seção 4.1.2.1, o pico de difração observado entre 20° a 30° , Figura 4.10B, é associado ao suporte de carbono amorfo⁸.

Figura 4. 10 – Difratomogramas de raios X para: (A) catalisador MoO_3/C (10,0% (m/m) Mo/C), (B) carbono Printex 6L tratado termicamente e (C) JCPDS característico da fase MoO_3 (#5-508).

Fonte: Autoria própria.

As imagens por microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador MoO_3/C são apresentadas na Figura 4.11. As imagens obtidas em campo escuro e em campo claro (Figura 4.11A-B) revelaram a formação de pequenos agregados cristalinos sobre o carbono. Uma ligeira aglomeração das nanopartículas, evidenciada na Figura 4.11C, é esperada devido à ausência de agente dispersante durante o processo de síntese do material catalítico. Dessa forma, nenhum tamanho médio de partícula foi definido devido à ausência de uma estrutura cristalina regular.

O padrão de difração de elétrons, Figura 4.11D, mostrou halos contínuos e difusos referentes ao suporte de carbono, Printex 6L. A produção de anéis difusos pelo carbono Printex 6L ocorre devido à desorganização da estrutura atômica, logo o feixe incidente de elétrons é difratado aleatoriamente.

Por outro lado, materiais cristalinos difratam mantendo a periodicidade do cristal, formando “spots”, ou seja, pontos definidos pela convergência de feixes difratados específicos. Na Figura 4.11D, a organização dos “spots” reflete uma estrutura cristalina perfeitamente ordenada característica de um monocristal, ou seja, o catalisador MoO_3/C é formado por um arranjo periódico e repetitivo dos átomos, o qual se estende ao longo da totalidade da amostra sem interrupções. Nessa figura, os planos de rede de difração de elétrons confirmaram a estrutura cristalina das nanopartículas de MoO_3 incorporadas ao

carbono, uma vez que, as distâncias interplanares de 3,26 Å e 2,65 Å correspondem aos planos cristalinos (0 2 1) e (1 1 1) (JCPDS#5-508), respectivamente.

Figura 4. 11 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador MoO₃/C (10,0 (m/m) Mo/C) em: (A, C) campo escuro e (B) campo claro; (D) Padrão de difração de elétrons referentes aos principais planos cristalinos da estrutura do MoO₃.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 4.12 ilustra a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X do C (1s) e do O (1s) para o eletrocatalisador MoO₃/C. O espectro do C (1s) para esse composto, Figura

4.12A, pode ser deconvoluído em quatro fases químicas similares às fases apresentadas pelo carbono Printex 6L^{104, 105}. Entretanto, o eletrocatalisador MoO₃/C apresentou como fase majoritária grupos epóxi na forma de álcool/éter (C-O) centralizado a 286,0 eV.

Os principais componentes no espectro deconvoluído para o O (1s), Figura 4.12B, podem ser atribuídos as fases O-C=O a 534,3 eV e C=O a 532,8 eV¹⁰⁵. Uma fase adicional em relação ao espectro do O (1s) para o carbono Printex 6L foi identificada a 530,5 eV, a qual consiste com a energia de ligação do oxigênio na estrutura cristalina do MoO₃¹⁰⁵.

Figura 4. 12 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, para o catalisador MoO₃/C (10,0 (m/m) Mo/C), do (A) C (1s) e (B) O (1s).

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 4.13 é apresentado o espectro do Mo (3d) deconvoluído para o catalisador MoO₃/C. De acordo com essa figura, esse espectro pode ser ajustado com apenas um par de componentes spin-órbita (Mo 3d_{5/2} e 3d_{3/2}). A energia característica da ligação centralizada a 232,6 eV (Mo 3d_{5/2}) corresponde a fase MoO₃¹⁰⁵ confirmando, assim, os resultados obtidos por difração de raios X para esse eletrocatalisador.

Figura 4. 13 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X do Mo (3d) para o catalisador MoO₃/C (10,0 (m/m) Mo/C).

Fonte: Autoria própria.

4.1.3.2 – Caracterização Eletroquímica

O voltamograma cíclico obtido para o óxido de molibdênio incorporado ao carbono Printex 6L, Figura 4.14, evidencia a ocorrência de diversos processos de óxido-redução. Entretanto, a contínua ciclagem do eletrodo na mesma região de potencial acarretou a um decréscimo acentuado nos picos das correntes pseudo-faradaicas.

O significativo decréscimo observado para as correntes de todos os picos indica a formação de espécies eletroquimicamente irreversíveis e/ou a dissolução do molibdênio. Todavia, o decréscimo de corrente apresentado na Figura 4.14 refere-se a apenas aos dez primeiros voltamogramas a partir do qual, não houve uma significativa variação no valor de corrente registrada para o catalisador MoO₃/C. É importante ressaltar que, para o estudo da estabilização da microcamada catalítica foram registrados 100 ciclos, em K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH = 2) saturado com nitrogênio gasoso a velocidade de varredura igual a 50 mV s⁻¹.

Figura 4. 14 – Voltametria cíclica em solução eletrólito suporte (K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$)), saturada com $\text{N}_{2(\text{g})}$, para o catalisador MoO_3/C (10,0% (m/m) Mo/C) a velocidade de varredura igual a 50 mV s^{-1} . Essa voltametria refere-se ao registro dos 10 primeiros ciclos em uma serie composta por 100 repetições.

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 4.15 é apresentado as curvas de voltametria cíclica para o carbono Printex 6L tratado termicamente e para o catalisador MoO_3/C obtidas no intervalo de potencial entre +0,6 a -0,6 V, a velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$) saturado com nitrogênio gasoso. A curva apresentada para o MoO_3/C foi registrada a velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , após o eletrodo atingir o estado estacionário.

Como ilustrado na Figura 4.6 (seção 4.1.2.2), o carbono Printex 6L tratado termicamente possui um pico entre +0,1 V a 0,0 V, esse pico pode estar associado ao aumento dos grupos funcionais oxigenados sobre a superfície do carbono após o tratamento térmico do mesmo. Por outro lado, o voltamograma cíclico para o catalisador MoO_3/C apresentou dois processos de óxido-redução.

Segundo descrito no diagrama de equilíbrio, potencial versus pH, para o sistema molibdênio-água a 25°C por Pourbaix¹¹², as transições redox apresentadas na Figura 4.15 podem ser associadas a redução do Mo (VI) a Mo (IV) seguida pela redução do Mo (IV) a Mo metálico, conforme descrito nas equações (IX) e (X), respectivamente.

Figura 4. 15 – Voltametria cíclica em solução eletrólito suporte (K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (pH = 2)), saturada com $\text{N}_{2(\text{g})}$, para o carbono Printex 6L tratado termicamente e para o catalisador MoO_3/C (10,0% (m/m) Mo/C) registrada a 10 mV s^{-1} .

Fonte: Autoria própria.

Ainda segundo este autor¹¹², em soluções ácidas, tanto o MoO_3 quanto o Mo metálico podem se dissolver ao estado trivalente com a formação de íons Mo^{3+} em potenciais próximos a 0,0 V e concomitantemente formar uma camada passivada de MoO_2 .

Adicionalmente, o molibdênio hexavalente, MoO_3 , possui alta hidrofiliabilidade logo, pode estar presente no catalisador MoO_3/C na forma de íons de molibdato ácido, isto é, HMoO_4^- ¹¹², o qual pode induzir o mecanismo de ligação entre o óxido metálico e a molécula de oxigênio pelo mecanismo descrito por Pauling favorecendo, portanto, a atividade para a eletrogeração de H_2O_2 a partir da reação de redução do oxigênio.

Após o voltamograma cíclico da microcamada catalítica para o MoO_3/C atingir o estado estacionário, o estudo da reação de redução do oxigênio para esse electrocatalisador foi realizado a partir de medidas por voltametria de varredura linear. Entretanto, inicialmente foi verificada a reprodutibilidade para a atividade catalítica da microcamada frente à RRO, assim como, seus produtos de reação sendo, portanto, registrados dez voltamogramas em um mesmo eletrodo de trabalho, ou seja, na mesma microcamada porosa, Figura 4.16.

Figura 4. 16 – Estudo da reprodutibilidade para a atividade catalítica da microcamada MoO_3/C (10,0% m/m Mo/C) frente à RRO, assim como, seus produtos de reação utilizando-se o eletrodo de disco-anel rotatório. A voltametria de varredura linear foi registrada em eletrólito suporte composto por K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$), com velocidade de varredura igual a $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ e velocidade de rotação angular de 900 rpm ($E_{\text{anel}} = +1,0 \text{ V}$). Todas as voltametrias, referem-se a mesma microcamada porosa.

Fonte: Autoria própria.

Como apresentado na Figura 4.16, os valores de corrente para os eletrodos de disco e de anel foram sobrepostos. Portanto, podemos afirmar que durante a medida por voltametria de varredura linear não há perda de molibdênio na forma de íons solúveis, tais como íons

Mo^{3+} , uma vez que, a microcamada catalítica, MoO_3/C , foi previamente estabilizada por voltametria cíclica.

As curvas de polarização no estado estacionário para a reação de redução do oxigênio utilizando-se o eletrocatalisador MoO_3/C contendo 10,0% (m/m) Mo/C e 15,0% (m/m) Mo/C são ilustradas na Figura 4.17. Como mostrado nessa figura, o MoO_3/C apresentou maior corrente no anel comparado ao carbono Printex 6L tratado termicamente indicando que, a presença do óxido de molibdênio sobre a superfície do carbono tornou a estrutura mais ativa para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio.

Figura 4. 17 – Estudo da reação de redução do oxigênio para o carbono Printex 6L tratado termicamente e para o catalisador MoO_3/C contendo 10,0% e 15,0% (m/m) Mo/C (composição nominal). A voltametria de varredura linear foi registrada em eletrólito suporte composto por K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$), com velocidade de varredura igual a $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ e velocidade de rotação angular de 900 rpm ($E_{\text{anel}} = +1,0 \text{ V}$).

Fonte: Autoria própria.

As diferentes composições mássicas de molibdênio estudadas não apresentaram diferença significativa na atividade para a eletrogeração de H_2O_2 , conforme mostrado pela similaridade dos valores de corrente no eletrodo de platina (anel).

A corrente limite difusional encontrada no eletrodo de disco para o catalisador MoO_3/C possui a mesma magnitude à apresentada pelo carbono Printex 6L sugerindo assim, um mecanismo envolvendo a transferência de dois elétrons para a reação de redução do oxigênio. Entretanto, nenhuma variação no potencial de meia onda para a RRO foi observada para o carbono Printex 6L após a modificação com MoO_3 .

Na Tabela 4.2 é apresentado a análise quantitativa⁶ para o número de elétrons transferidos durante a reação de redução do oxigênio, assim como a eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 (%) para os eletrocatalisadores MoO_3/C dentro do intervalo de potencial entre -0,4 V a -0,6 V.

Na Tabela 4.2 é apresentado a análise quantitativa⁶ para a eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 (%) e para o número de elétrons transferidos durante a reação de redução do oxigênio para os eletrocatalisadores MoO_3/C e para o carbono Printex 6L antes e após o tratamento térmico. Os calculados foram realizados no intervalo de potencial entre -0,4 V a -0,6 V.

Tabela 4. 2 – Análise quantitativa da eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 e do número total de elétrons transferidos durante a RRO para o carbono Printex 6L, antes e após o tratamento térmico, e para o catalisador MoO_3/C contendo 10,0% e 15,0% (m/m) Mo/C .

	Carbono	Printex 6L	Eletrocatalisador (m/m) Mo/C	
	Printex 6L	tratado	10,0%	15,0%
I(H_2O_2)%	65,3	76,5	86,9	85,1
Nt	2,7	2,5	2,2	2,3

Fonte: Autoria própria.

Conforme ilustrado na Tabela 4.2, a modificação do carbono Printex 6L com MoO_3 tornou a estrutura do material aproximadamente 33% mais ativa para a eletrogeração de H_2O_2 comparada a atividade do carbono Printex 6L, e aproximadamente 14% mais ativa comparada ao Printex 6L tratado termicamente. Portanto, a maior atividade para a RRO no catalisador MoO_3/C pode ser atribuída ao efeito sinérgico entre as nanopartículas monocristalinas de MoO_3 com o aumento dos grupos funcionais oxigenados sobre a superfície do material após o

tratamento térmico do mesmo, conforme discutido na seção 4.1.2.2. Os valores de eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 estão em coerência com o perfil do voltamograma de varredura linear apresentado na Figura 4.17 uma vez que, o catalisador MoO_3/C apresentou maiores valores de corrente no anel.

Adicionalmente, a estabilidade do catalisador MoO_3/C 10,0% (m/m) Mo/C foi verificada pela análise por cronoamperometria.

Figura 4. 18 – Estudo da estabilidade da microcamada catalítica para o catalisador MoO_3/C (10,0% m/m Mo/C) em K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (pH = 2) como eletrólito suporte. A cronoamperometria foi registrada durante 6 horas com potencial aplicado ao sistema igual a -0,3 V. Adicionalmente, a voltametria de varredura linear foi obtida, antes e após a cronoamperometria, com velocidade de varredura igual a 5,0 mV s^{-1} e velocidade de rotação angular de 900 rpm.

Fonte: Autoria própria.

Como apresentado na Figura 4.18, os valores de corrente permaneceram constantes ($\sim -0,053$ mA) durante todo o intervalo de tempo estudado ($t = 6$ horas). Além disso, as voltametrias de varredura linear registradas antes e após a cronoamperometria foram sobrepostas, mostrando, novamente, a estabilidade das nanopartículas de MoO_3 suportadas em carbono Printex após prévia estabilização das mesmas por voltametria cíclica.

4.1.4 – Carbono Printex 6L Modificado com Óxido de Nióbio

4.1.4.1 – Caracterização Morfológica e Estrutural

Os perfis dos difratogramas de raios X para o carbono Printex 6L e para o eletrocatalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ estão apresentados na Figura 4.19. O padrão de difração de raios X para o Printex 6L contendo nióbio, Figura 4.19A, exibiu picos a $2\theta = 22,6^\circ$, $28,4^\circ$, $36,6^\circ$ e $46,1^\circ$ corresponde aos planos cristalinos (0 0 1), (1 8 0), (1 8 1) e (0 0 2), respectivamente, da fase ortorrômbica Nb_2O_5 de acordo com o JCPDS#30-873 (Figura 4.19C).

Figura 4. 19 – Difratogramas de raios X para: (A) catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ (5,0% (m/m) Nb/C), (B) carbono Printex 6L tratado termicamente e (C) JCPDS característico da fase Nb_2O_5 (#30-873).

Fonte: Autoria própria.

Imagens por microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ são apresentadas na Figura 4.20. As imagens obtidas em campo escuro e em campo claro (Figura 4.20A-B) revelaram a formação de pequenos aglomerados cristalinos sobre o carbono suporte com tamanho médio de partícula de aproximadamente $5,6 \pm 0,7$ nm (Figura 4.20C).

Na Figura 4.20D é apresentado o padrão de difração de elétrons para o catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$. A organização dos elétrons difratados em forma de anéis reflete a estrutura policristalina do óxido de nióbio. Por outro lado, a presença de anéis difusos, característicos de um material amorfo, corresponde ao substrato de carbono Printex 6L.

A partir dos planos de rede de difração de elétrons, Figura 4.20D, confirmou-se novamente a estrutura cristalina das nanopartículas de Nb_2O_5 , uma vez que, as distâncias interplanares de 3,93 Å, 3,14 Å e 2,45 Å correspondem aos planos (0 0 1), (1 8 0) e (1 8 1) (JCPDS#30-873), respectivamente. Adicionalmente, o plano cristalino (0 0 1) também foi identificado na imagem por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução (HRTEM) e refinamento por transformada de Fourier (Figura 4.20E).

Figura 4. 20 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ (5,0 m/m) Nb/C em: (A) campo escuro e (B) campo claro; (C) Histograma da estimativa do tamanho médio de partícula; (D) Padrão de difração de elétrons referentes aos principais planos cristalinos da estrutura do Nb_2O_5 e (E) Microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução e refinamento por transformada de Fourier.

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 4.21 é apresentada a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X do C (1s) e do O (1s) para o eletrocatalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$. O espectro do C (1s) para esse material,

Figura 4.21A, pode ser deconvoluído em quatro fases químicas do carbono: carbono sp^2 a 284,6 eV (C-C), grupo epóxi a 285,7 eV (C-O), grupo carbonila a 287,1 eV (C=O) e grupo carboxila a 288,6 eV (O-C=O)^{104, 105}. A principal componente desse espectro está associada a grupos epóxi na forma de álcool/éter (C-O) centralizada a 285,7 eV.

As componentes do espectro para o O (1s), Figura 4.21B, podem ser atribuídas aos grupos O=C a 532,7 eV, O-C=O a 534,0 eV e à água molecular a 536,0 eV¹⁰⁵ adsorvida na superfície das nanopartículas. A principal diferença comparado ao espectro do O (1s) para o carbono Printex 6L, Figura 4.4, é a presença de um pico adicional a 530,8 eV, correspondente a ligação O-Nb¹⁰⁵.

Figura 4. 21 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, para o catalisador Nb₂O₅/C (5,0 (m/m) Nb/C), do (A) C (1s) e (B) O (1s).

Fonte: Autoria própria.

O espectro do Nb (3d) deconvoluído para o catalisador Nb₂O₅/C, Figura 4.22, pode ser ajustado com apenas um par de componentes spin-órbita a uma distância fixa de 2,7 eV e com uma relação entre as áreas de 3:2. A energia característica da ligação a 207,8 eV (Nb 3d_{5/2}) corresponde ao estado de oxidação Nb (V) presente na estrutura do Nb₂O₅¹⁰⁵, em coerência com os padrões de difração de raios X encontrados para essa amostra.

Figura 4. 22 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X do Nb (3d) para o catalisador Nb₂O₅/C (5,0 (m/m) Nb/C).

Fonte: Autoria própria.

4.1.4.2 – Caracterização Eletroquímica

Os voltamogramas cíclicos para o carbono Printex 6L tratado termicamente e para o eletrocatalisador Nb₂O₅/C em K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH = 2) saturado com nitrogênio gasoso são apresentados na Figura 4.23.

Como ilustrado na Figura 4.6 (seção 4.1.2.2), o carbono Printex 6L tratado termicamente possui um pico entre +0,1 V a 0,0 V, esse pico pode estar associado ao aumento dos grupos funcionais oxigenados sobre a superfície do carbono após o tratamento térmico do mesmo. Por outro lado, o voltamograma cíclico para o catalisador Nb₂O₅/C apresentou um pico entre +0,4 V a 0,0 V. A transição redox nesse intervalo de potencial pode estar associada ao processo de óxido-redução do Nb₂O₅ a NbO₂ conforme descrito no diagrama de equilíbrio, potencial versus pH, para o sistema nióbio-água a 25°C (Equação XIV) por Pourbaix¹¹², e à presença de grupos funcionais oxigenados sobre a superfície catalítica provenientes do tratamento térmico durante o processo de síntese do material^{27, 28}.

Figura 4. 23 – Voltametria cíclica em solução eletrólito suporte (K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$)), saturada com $\text{N}_{2(\text{g})}$, para o carbono Printex 6L tratado termicamente e para o catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ (5,0% (m/m) Nb/C) registrada a 10 mV s^{-1} .

Fonte: Autoria própria.

A reação de redução do oxigênio para o catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$, com diferentes proporções mássicas Nb/C, ou seja, 0,5%, 1,0%, 5,0%, 8,0% e 10,0% (m/m), foi examinada pela curva de polarização no estado estacionário utilizando K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$) como eletrólito suporte.

Como mostrado na Figura 4.24, todas as composições mássicas estudadas apresentaram maiores valores de corrente no anel comparado ao carbono Printex 6L tratado termicamente na região de controle misto sugerindo maior eletrogeração de H_2O_2 na presença do óxido de nióbio.

A produção do H_2O_2 aumentou com o conteúdo de nióbio até a proporção mássica de 5,0% (m/m) Nb/C. Após tal composição, observa-se uma gradual diminuição nos valores de corrente no anel indicando a menor atividade para a eletrogeração de H_2O_2 sobre a superfície dos eletrocatalisadores $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ contendo 8,0% e 10,0% (m/m) Nb/C.

A diminuição nos valores de corrente no anel a potenciais mais negativos para o eletrocatalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ sugere que o H_2O_2 produzido é reduzido a H_2O . Entretanto, de acordo com Oliveira *et al.*¹¹⁹⁻¹²¹, a presença de íons Nb^{5+} em um meio reacional contendo H_2O_2 pode apresentar comportamento similar aos íons Fe^{2+} (Processo Fenton – $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$).

Nesse processo, os íons presentes em solução ácida aceleram a decomposição catalítica do H_2O_2 aumentando assim, a formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) no meio ¹¹⁹⁻¹²¹. Portanto, a diminuição da corrente no anel para os catalisadores $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ pode ser proveniente da decomposição do H_2O_2 e não da redução do H_2O_2 a H_2O . Considerando que, o objetivo deste estudo é a eletrogeração de H_2O_2 *in situ* visando a produção de $\bullet\text{OH}$ para aplicação ambiental, esse desempenho é de grande importância na aplicação dos eletrodos $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ na degradação e tratamento de efluentes orgânicos.

Figura 4. 24 – Estudo da reação de redução do oxigênio para o carbono Printex 6L tratado termicamente e para o catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ com diferentes composições mássicas Nb/C. A voltametria de varredura linear foi registrada em eletrólito suporte composto por K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$), com velocidade de varredura igual a $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ e velocidade de rotação angular de 900 rpm ($E_{\text{anel}} = +1,0 \text{ V}$).

Fonte: Autoria própria.

Além disso, todos os eletrocatalisadores $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ deslocaram o sobrepotencial para a redução do oxigênio para valores menos negativos comparado ao carbono não modificado, o que implica em menor consumo energético para a eletrogeração de H_2O_2 .

Na Tabela 4.3 é apresentado a análise quantitativa (6) da eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 (%) e do número de elétrons transferidos durante a reação de redução do oxigênio para os eletrocatalisadores $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ e para o carbono Printex 6L antes e após o tratamento térmico. Os calculados foram realizados no intervalo de potencial entre -0,3 V a -0,6 V.

Tabela 4. 3 – Análise quantitativa da eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 e do número total de elétrons transferidos durante a RRO para o carbono Printex 6L, antes e após o tratamento térmico, e para o catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ com diferentes composições mássicas Nb/C.

	Carbono	Printex 6L	Eletrocatalisador (m/m) Nb/C				
	Printex 6L	tratado	0,5%	1,0%	5,0%	8,0%	10,0%
I(H_2O_2)%	65,3	76,5	74,2	77,5	87,1	80,1	74,4
n_t	2,7	2,5	2,5	2,5	2,2	2,4	2,5

Fonte: Autoria própria.

Todos os catalisadores $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ estudados catalisaram a redução do oxigênio através de um mecanismo envolvendo a transferência de dois elétrons resultando, portanto, na eletrogeração de H_2O_2 . A atividade para a produção de H_2O_2 aumentou com a composição mássica Nb/C até o valor máximo de 5,0% (m/m) alcançando 87,1% de eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 . Subsequentemente, uma diminuição gradativa da produção dessa oxidante foi observada com o aumento do conteúdo de modificador adicionado ao carbono.

Conforme ilustrado na Tabela 4.3, a modificação do carbono Printex 6L com Nb_2O_5 tornou a estrutura do material aproximadamente 33% mais ativa para a eletrogeração de H_2O_2 comparada a atividade do carbono Printex 6L, e aproximadamente 14% mais ativa comparada ao Printex 6L tratado termicamente. Portanto, a atividade para a RRO no catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ pode ser atribuída ao efeito sinérgico entre as nanopartículas cristalinas de Nb_2O_5 com o aumento dos grupos funcionais oxigenados sobre a superfície do material após o tratamento térmico do mesmo, conforme discutido na seção 4.1.2.2.

Na Figura 4.25 é apresentado a estabilidade do catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ 5,0% (m/m) Nb/C. Como observado nessa figura, os valores de corrente permaneceram constantes ($\sim -0,16 \text{ mA}$) durante a análise por cronoamperometria ($t = 6 \text{ horas}$). Além disso, as voltametrias de varredura linear registradas antes e após a cronoamperometria foram sobrepostas, mostrando a estabilidade das nanopartículas de Nb_2O_5 incorporadas no carbono Printex.

Figura 4. 25 – Estudo da estabilidade da microcamada catalítica para o catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ (5,0% m/m Nb/C) em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$) como eletrólito suporte. A cronoamperometria foi registrada durante 6 horas com potencial aplicado ao sistema igual a $-0,3 \text{ V}$. Adicionalmente, a voltametria de varredura linear foi obtida, antes e após a cronoamperometria, com velocidade de varredura igual a $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ e velocidade de rotação angular de 900 rpm .

Fonte: Autoria própria.

4.1.5 – Carbono Printex 6L Modificado com Óxido de Zircônio

4.1.5.1 – Caracterização Morfológica e Estrutural

Os perfis dos difratogramas de raios X para o carbono Printex 6L tratado termicamente e para o catalisador ZrO_2/C estão ilustrados na Figura 4.26. O padrão de difração de raios X para o Printex 6L contendo zircônio, Figura 4.26A, apresentou picos de difração a $2\theta = 30,1^\circ$, $34,9^\circ$, $50,2^\circ$ e $59,7^\circ$ corresponde aos planos cristalinos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, referente a fase cúbica ZrO_2 de acordo com o JCPDS#89-9060 (Figura

4.26C). Os picos de difração observados em $2\theta = 25^\circ$ e $43,5^\circ$, Figura 4.26B, são associadas ao carbono amorfo⁸ o qual atua como suporte para as nanopartículas de óxido metálico.

Figura 4. 26 – Difratomogramas de raios X para: (A) catalisador ZrO_2/C (5,0% (m/m) Zr/C), (B) carbono Printex 6L tratado termicamente e (C) JCPDS característico da fase ZrO_2 (#89-9060).

Fonte: Autoria própria.

Imagens por microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador ZrO_2/C são apresentadas na Figura 4.27. As imagens obtidas em campo escuro e em campo claro (Figura 4.27A e C) revelaram a formação de pequenos agregados cristalinos sobre o carbono Printex 6L. Como apresentado no histograma de distribuição de tamanho, Figura 4.27B, as partículas catalíticas possuem tamanho médio de aproximadamente $16,4 \pm 1,4$ nm. Assim, as nanopartículas de ZrO_2 são comparativamente maiores do que os policristais formados com Ta_2O_5 ($2,1 \pm 0,3$ nm) e com Nb_2O_5 ($5,6 \pm 0,7$ nm). Uma ligeira aglomeração das nanopartículas é esperada devido à ausência de agente dispersante durante o processo de síntese dos catalisadores. Desse modo, as forças atrativas de van der Waals entre os compostos podem provocar a formação de pequenos aglomerados.

Na Figura 4.27D é mostrado o padrão de difração de elétrons para o catalisador ZrO_2/C . A organização dos elétrons difratados em forma de anéis reflete a estrutura policristalina do óxido de zircônio. Além disso, a presença de anéis difuso nessa figura é característico do substrato de carbono Printex 6L, o qual possui uma estrutura amorfa.

A fase cúbica de ZrO_2 formada durante o processo de síntese das nanopartículas foi novamente confirmada pelos planos de rede de difração de elétrons. As distâncias interplanares de 2,96 Å, 2,57 Å e 1,81 Å, ilustradas na Figura 4.3D, correspondem aos planos cristalinos (1 1 1), (2 0 0) e (2 2 0), respectivamente, do ZrO_2 de acordo com a ficha catalográfica JCPDS#89-9060.

Figura 4. 27 –Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador ZrO_2/C (5,0 (m/m) Zr/C) em: (A) campo claro e (C) campo escuro; (B) Histograma da estimativa do tamanho médio de partícula e (D) Padrão de difração de elétrons referentes aos principais planos cristalinos da estrutura do ZrO_2 .

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 4.28 é apresentada a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X do C (1s) e do O (1s) para o eletrocatalisador ZrO_2/C . O espectro do C (1s) para esse eletrocatalisador, Figura 4.28A, pode ser deconvoluído em quatro fases químicas do carbono similares às apresentadas pelo carbono Printex 6L^{104, 105}. Porém, o catalisador ZrO_2/C apresentou menor fase aromática o que foi evidenciado pelo aumento dos grupos oxigenados: grupos epóxi a 285,6 eV (C-O), grupos carbonilas a 286,9 eV (C=O) e grupos carboxilas a 289,4 eV (O-C=O) no espectro do C (1s).

Figura 4. 28 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, para o catalisador $\text{Zr}_2\text{O}_3/\text{C}$ (5,0 (m/m) Zr/C), do (A) C (1s) e (B) O (1s).

Fonte: Autoria própria.

As fases químicas O=C a 532,7 eV e O-C=O a 534,0 eV¹²² também foram identificadas na análise do espectro do O (1s) para o catalisador ZrO_2/C , Figura 4.28B. Assim como, a água molecular adsorvida na superfície das nanopartículas catalíticas a 535,6 eV¹⁰⁵. A principal diferença observada no espectro do O (1s) para o catalisador ZrO_2/C comparado ao carbono Printex, foi o aparecimento de uma pequena componente a 530,8 eV atribuída ao estado de oxidação -2 para o oxigênio, relativo a ligação Zr-O¹²². Nessa figura, o estado de oxidação do oxigênio referente a ligação Zr-OH a ~532.8 eV¹²² é sobreposto com a contribuição dos grupos carbonilas (C=O), logo não é possível identificar a presença da fase Zr-OH a partir desse espectro. Ambas as fases químicas, Zr-O ou Zr-OH, indicam a presença de sítios ácidos sobre a superfície do catalisador ZrO_2/C .

O espectro do Zr (3d) para o esse material, Figura 4.29, pode ser ajustado com apenas um par de componentes spin-órbita (Zr 3d_{5/2} e 3d_{3/2}). A energia da ligação a 185,5 eV (Zr 3d_{5/2}) foi atribuída a fase cristalina ZrO_2 , porém essa energia possui valores ligeiramente mais positivo do que a energia de ligação correspondente ao estado de oxidação Zr (IV)

característico da fase ZrO_2 ¹²². Esse deslocamento possivelmente ocorre devido à presença de hidróxido de zircônio na superfície do eletrocatalisador.

Figura 4. 29 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X do Zr (3d) para o catalisador ZrO_2/C (5,0 (m/m) Zr/C).

Fonte: Autoria própria.

4.1.5.2 – Caracterização Eletroquímica

As propriedades eletroquímicas para o óxido de zircônio suportado em carbono Printex 6L foi, primeiramente, investigado por voltametria cíclica em K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (pH = 2) saturado com nitrogênio gasoso, e comparado ao comportamento eletroquímico do carbono não modificado, Figura 4.30.

Como ilustrado na Figura 4.6 (seção 4.1.2.2), o carbono Printex 6L tratado termicamente possui um pico entre +0,1 V a 0,0 V, esse pico pode estar associado ao aumento dos grupos funcionais oxigenados sobre a superfície do carbono após o tratamento térmico do mesmo.

O voltamograma cíclico para o catalisador ZrO_2/C , Figura 4.30, apresentou uma pico entre +0,4 V a 0,0 V provavelmente associado com o processo de óxido-redução de Zr (IV) a Zr (II) ou de Zr (IV) a Zr metálico¹²³, conforme ilustrado nas Equações XV e XVI, respectivamente. O pico referido acima também pode estar associado a presença de fases

oxigenadas sobre a superfície do catalisador ZrO_2/C , conforme descrito nas análises de XPS e reportado na literatura^{27, 28}.

Figura 4. 30 – Voltametria cíclica em solução eletrólito suporte (K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$)), saturada com $\text{N}_{2(\text{g})}$, para o carbono Printex 6L tratado termicamente e para o catalisador ZrO_2/C (5,0% (m/m) Zr/C) registrada a 10 mV s^{-1} .

Fonte: Autoria própria.

A reação de redução do oxigênio para o catalisador ZrO_2/C , com diferentes proporções mássicas Zr/C , foi avaliada pela voltametria de varredura linear utilizando K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$) como eletrólito suporte, Figura 4.31.

As curvas de polarização para os eletrodos 1,0% (m/m) Zr/C , 5,0% (m/m) Zr/C e 8,0% (m/m) Zr/C apresentaram maiores valores de corrente no anel comparado ao carbono Printex 6L tratado termicamente. Vale ressaltar que a maior corrente no anel é decorrente da maior produção de peróxido de hidrogênio, portanto, os eletrocatalisadores ZrO_2/C apresentaram maior atividade para a eletrogeração de H_2O_2 do que o carbono não modificado.

Além disso, o potencial de meia-onda para o eletrocatalisador 5,0% (m/m) Zr/C é 137 mV menos negativo do que o valor apresentado pelo carbono Printex 6L. Dessa forma, é

necessário menor potencial aplicado ao sistema para que a RRO ocorra, o que implica em menor consumo energético para a eletrogeração de H_2O_2 .

Como observado na Figura 4.31, todos os eletrocatalisadores ZrO_2/C apresentaram corrente limite difusional no eletrodo de disco próxima à do carbono Printex 6L, indicando a transferência de aproximadamente dois elétrons para a reação de redução do oxigênio.

Figura 4. 31 – Estudo da reação de redução do oxigênio para o carbono Printex 6L tratado termicamente e para o catalisador ZrO_2/C com diferentes composições mássicas Zr/C . A voltametria de varredura linear foi registrada em eletrólito suporte composto por K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$), com velocidade de varredura igual a $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ e velocidade de rotação angular de 900 rpm ($E_{\text{anel}} = +1,0 \text{ V}$).

Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 4.4 é apresentado a análise quantitativa⁶ da eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 (%) e do número de elétrons transferidos durante a reação de redução do oxigênio para os eletrocatalisadores ZrO_2/C e para o carbono Printex 6L antes e após o tratamento térmico. Os calculados foram realizados no intervalo de potencial entre $-0,3 \text{ V}$ a $-0,6 \text{ V}$.

O eletrocatalisador 5,0 % (m/m) de Zr/C apresentou a maior eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 , 84,2%, o que está coerente com as curvas de polarização uma vez que, esse catalisador exibiu o maior valor de corrente no anel comparado as demais composições mássicas Zr/C estudadas. Além disso, todos os eletrocatalisadores ZrO_2/C apresentaram maior atividade para a produção de H_2O_2 comparado ao carbono não modificado.

Tabela 4. 4 – Análise quantitativa da eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 e do número total de elétrons transferidos durante a RRO para o carbono Printex 6L, antes e após o tratamento térmico, e para o catalisador ZrO_2/C com diferentes composições mássicas Zr/C.

	Carbono	Printex 6L	Eletrocatalisador (m/m) Zr/C		
	Printex 6L	tratado	1,0%	5,0%	8,0%
I(H_2O_2)%	65,3	76,5	79,4	84,2	81,7
nt	2,7	2,5	2,4	2,3	2,4

Fonte: Autoria própria.

Conforme ilustrado na Tabela 4.4, a modificação do carbono Printex 6L com ZrO_2 tornou a estrutura do material aproximadamente 29% mais ativa para a eletrogeração de H_2O_2 comparada a atividade do carbono Printex 6L, e aproximadamente 10% mais ativa comparada ao Printex 6L tratado termicamente. Portanto, a maior atividade para a RRO no eletrocatalisador ZrO_2/C pode ser atribuída ao efeito sinérgico entre as nanopartículas cristalinas de ZrO_2 com o aumento dos grupos funcionais oxigenados sobre a superfície do material após o tratamento térmico do mesmo, conforme discutido na seção 4.1.2.2.

Na Figura 4.32 é ilustrada a cronoamperometria obtida para o eletrocatalisador ZrO_2/C (5,0% m/m Zr/C) assim como, as voltametrias de varredura linear registradas antes e após a análise por cronoamperometria. Como observado na Figura 4.32, os valores de corrente foram aproximadamente constantes ($\sim -0,16$ mA) em todo o intervalo de tempo estudado (6 horas). Além disso, as curvas de voltametria de varredura linear registradas antes e após a análise por cronoamperometria foram sobrepostas, mostrando a estabilidade das nanopartículas de óxido de zircônio em carbono Printex 6L.

Figura 4. 32 – Estudo da estabilidade da microcamada catalítica para o catalisador ZrO_2/C (5,0% m/m Zr/C) em K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (pH = 2) como eletrólito suporte. A cronoamperometria foi registrada durante 6 horas com potencial aplicado ao sistema igual a -0,3 V. Adicionalmente, a voltametria de varredura linear foi obtida, antes e após a cronoamperometria, com velocidade de varredura igual a 5,0 mV s^{-1} e velocidade de rotação angular de 900 rpm.

Fonte: Autoria própria.

Na próxima seção é apresentado um estudo comparativo da atividade para a reação de redução do oxigênio entre os diferentes modificadores incorporados ao carbono Printex 6L. Nesse estudo foram selecionados a melhor composição (% (m/m) metal/C) de cada modificador estudado, ou seja, aquela que apresentou a maior eficiência de corrente para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio.

4.1.6 – Estudo Comparativo da Reação de Redução do Oxigênio em $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{C}$, MoO_3/C , $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ e ZrO_2/C

Na Figura 4.33 são apresentadas as curvas de polarização no estado estacionário para a reação de redução do oxigênio utilizando-se carbono Printex 6L antes e após o tratamento térmico e carbono Printex 6L modificado com Ta_2O_5 , MoO_3 , Nb_2O_5 ou ZrO_2 .

Nessa figura é evidenciado novamente o aumento da eletrogeração do H_2O_2 para o carbono Printex 6L após o tratamento térmico. De acordo com as análises de XPS, a maior atividade catalítica para a RRO do carbono tratado termicamente pode ser atribuída ao

aumento da concentração de grupos funcionais oxigenados na superfície do mesmo, no qual o excesso desses grupos, tais como C=O, atuam como sítios eletroativos favorecendo a transferência de elétrons para a redução do oxigênio¹²⁴.

Todos os eletrocatalisadores estudados, ou seja, carbono Printex 6L modificado com nanopartículas cristalinas de Ta₂O₅, MoO₃, Nb₂O₅ ou ZrO₂ apresentaram maiores valores de corrente no anel comparado ao carbono Printex 6L não modificado, indicando maior eletrogeração de H₂O₂ na presença do óxido metálico em questão. Além disso, todos os eletrocatalisadores M_XO_Y/C, exceto o MoO₃/C, deslocaram o potencial de meia-onda para a reação de redução do oxigênio para valores menos negativos de potencial comparado ao potencial de meia-onda do carbono não modificado, implicando em menor consumo energético para a eletrogeração de H₂O₂. Notoriamente, o catalisador ZrO₂/C apresentou esse comportamento mais acentuado (~ 137 mV) tendendo ao menor consumo energético para a redução do oxigênio.

Os óxidos avaliados nesse estudos possuem características ácidas^{125, 126}, as quais podem aumentar a acidez da superfície do material proporcionando maior hidrofiliabilidade e consequentemente maior atividade para a reação de redução do oxigênio^{38, 62}. Consequentemente, o oxigênio adsorve sobre a superfície do catalisador, M_XO_Y/C, preferencialmente pelo modelo de Pauling, no qual não há ruptura da ligação O–O gerando H₂O₂ como produto final^{67, 117, 118}. Além disso, o pequeno tamanho médio de partícula dos óxidos metálicos incorporados ao carbono proporciona grande área superficial para a adsorção de espécies oxigenadas aumentando, assim, a cinética de transferência de elétrons.

Figura 4. 33 – Estudo da reação de redução do oxigênio para o carbono Printex 6L antes e após o tratamento térmico e para os catalisadores $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{C}$ (5,0% (m/m) Ta/C), MoO_3/C (10,0% (m/m) Mo/C), $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ (5,0% (m/m) Nb/C) e ZrO_2/C (5,0% (m/m) Zr/C). A voltametria de varredura linear foi registrada em eletrólito suporte composto por K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (pH = 2), com velocidade de varredura igual a $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ e velocidade de rotação angular de 900 rpm ($E_{\text{anel}} = +1,0 \text{ V}$).

Fonte: Autoria própria.

A análise quantitativa da eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 e do número total de elétrons transferidos durante a reação de redução do oxigênio estão apresentados na Figura 4.34. Os cálculos para a $I(\text{H}_2\text{O}_2)\%$ e o n_t foram realizados a partir dos valores de correntes obtidos no eletrodo de disco e de anel na região de controle misto da curva de polarização a 900 rpm.

Figura 4. 34 – Análise quantitativa da eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 e do número total de elétrons transferidos durante a RRO para o carbono Printex 6L, antes e após o tratamento térmico, e para os catalisadores $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{C}$ (5,0% (m/m) Ta/C), MoO_3/C (10,0% (m/m) Mo/C), $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ (5,0% (m/m) Nb/C) e ZrO_2/C (5,0% (m/m) Zr/C).

Fonte: Autoria própria.

Como observado na Figura 4.34, a presença de nanopartículas cristalinas, M_xO_y , sobre a matriz condutora de carbono amorfo aumentou a atividade catalítica desse substrato para a eletrogeração do H_2O_2 . A maior atividade para a RRO desses catalisadores comparada ao carbono Printex 6L, antes e após o tratamento térmico, pode ser atribuída ao efeito sinérgico entre as nanopartículas incorporadas ao carbono com o aumento dos grupos funcionais oxigenados sobre a superfície do material após o tratamento térmico do mesmo.

Nesse contexto, a presença do óxido metálico promove a RRO via mecanismo eletroquímico/químico. Na etapa eletroquímica, as nanopartículas cristalinas, M_xO_y , são reduzidas no eletrodo durante a varredura catódica. Em seguida, a molécula de oxigênio adsorve sobre a superfície do catalisador metálico como descrito no modelo de Pauling^{67, 117, 118}, no qual o oxigênio é reduzido ocasionando a oxidação do sítio metálico (etapa química). Adicionalmente, a presença de grupos funcionais oxigenados sobre a superfície do catalisador atuam como sítios eletroativos favorecendo a transferência de elétrons para a RRO.

De acordo com os valores apresentados na Figura 4.34, os eletrocatalisadores que apresentam a maior eficiência de corrente para a eletrogeração do peróxido de hidrogênio a partir da reação de redução do oxigênio foram: $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{C} < \text{ZrO}_2/\text{C} < \text{MoO}_3/\text{C} < \text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$.

Contudo, o ZrO_2/C foi o catalisador que deslocou o potencial de meia-onda para a RRO para valores menos negativo de potencial comparado ao potencial de meia-onda do carbono não modificado (Figura 4.33) sendo, portanto, uma interessante alternativa para a redução de oxigênio visando menor consumo energético.

4.2 – Estudo Comparativo da Eletrogeração de H_2O_2 em Diferentes Substratos de Carbono

Nessa seção são abordados os resultados da caracterização morfológica e estrutural, assim como, o estudo da reação de redução do oxigênio para os diferentes substratos de carbono avaliados nesse estudo, ou seja, óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e carbono Printex 6L. Este estudo foi realizado no no *Institut National de la Recherche Scientifique – Énergie, Matériaux et Télécommunications* (INRS-ÉMT) localizado em Varennes – Quebec, Canadá.

4.2.1 – Caracterização Morfológica e Estrutural

A estrutura cristalina dos diferentes substratos de carbono estudados foi primeiramente caracterizada a partir de medidas de difração de raios X. Os perfis dos difratogramas de raios X para o óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e carbono Printex 6L estão apresentados na Figura 4.35. O óxido de grafeno exibiu um pico característico a $2\theta = 10^{\circ 56, 96, 127, 128}$, Figura 4.35A. Após a síntese hidrotermal, houve uma mudança no padrão de difração de raios X para esse composto e uma reflexão entre $20^{\circ} - 30^{\circ}$ característica do óxido de grafeno reduzido^{56, 58, 127, 128} foi observada, Figura 4.35B. Esse resultado evidencia a conversão de GO a rGO. O carbono Printex 6L (Figura 4.35C) apresentou uma reflexão a aproximadamente $2\theta = 24,2^{\circ}$ e $42,6^{\circ}$, características do carbono amorfo⁸, como já discutido acima.

Figura 4. 35 – Difratogramas de raios X para: (A) óxido de grafeno, (B) óxido de grafeno reduzido e (C) carbono Printex 6L.

Fonte: Autoria própria.

O grau de redução do óxido de grafeno é comparado na Figura 4.36A e Figura 4.36C. Na Figura 4.36A é apresentada a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X do C (1s) para o óxido de grafeno. Esse espectro foi deconvoluído em cinco fases químicas do carbono: um carbeto a menor energia de ligação, 283,1 eV (carbeto, 5,1%), carbono sp^2 a 284,6 eV (C-C, 10,9% at.), grupos epóxi/hidroxi a 285,7eV (C-O, 12,5% at.), grupos carbonilas a 287,1 eV (C=O, 27,7% at.) e grupos carboxilas a 288,6 eV (O-C=O, 6,9% at.)^{104, 105}.

Em comparação, o espectro do óxido de grafeno reduzido, Figura 4.36C, apresentou uma redução do grupo carbonila (C=O, 12,1% at.) associada com o aumento pronunciado do carbono sp^2 (C-C, 33,4% at.), o qual é três vezes maior comparado ao espectro para o óxido de grafeno. O aumento da fase aromática, é um indicativo adicional da eficiência de redução do óxido de grafeno através da síntese hidrotermal.

O espectro de O (1s) para o óxido de grafeno, Figura 4.36B, exibiu um pico simétrico consistindo com a presença da fase carbonila a 532,7 eV (C=O, 36,8%). Entretanto, as principais componentes do espectro de O (1s) para o óxido de grafeno reduzido, Figura 4.36D, inclui três fases químicas do oxigênio: grupos carboxilas a 533,2 eV (O-C=O, 11,3% at.), grupos carbonilas a 531,6 eV (C=O, 5,5% at.) e grupos epóxi/hidroxi a 530,5 eV (C-O, 2,1% at.) consistindo com uma forma menos oxigenada do óxido de grafeno.

Figura 4. 36 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X do C (1s) para: (A) óxido de grafeno e (C) óxido de grafeno reduzido. XPS do O (1s) para: (B) óxido de grafeno e (D) óxido de grafeno reduzido.

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 4.37 é apresentada a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X do C (1s) e do O (1s) para o carbono Printex 6L. A fim de avaliar o estudo comparativo da eletrogeração de H_2O_2 em diferentes substratos de carbono e correlacionar o mesmo com as caracterização estrutural desses materiais, a espectroscopia para o carbono Printex 6L foi medida novamente, uma vez que as análises de XPS para as amostras de GO e rGO foram realizadas em um equipamento com maior sensibilidade (10^{-9}) comparado às análises previamente discutidas (10^{-7}).

O espectro para o carbono Printex 6L apresenta as mesmas fases químicas observadas no espectro obtido para o óxido de grafeno reduzido, entretanto, a fase aromática (carbono sp^2) é 78,1% maior do que a presente sobre o óxido de grafeno reduzido. Além disso, a carbono Printex 6L apresenta menor fração de grupos oxigenados, ou seja, 40,4% at. para o Printex 6L versus 66,6% at. para o óxido de grafeno reduzido, conforme mostrado na Tabela

4.5. Consequentemente, o rGO pode ser mais reativo para a redução do oxigênio quando comparado ao carbono Printex 6L¹⁰⁶⁻¹¹⁰.

Figura 4. 37 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, para o carbono Printex 6L, do (A) C (1s) e (B) O (1s).

Fonte: Autoria própria.

Tabela 4. 5 – Concentração atômica das fases químicas presentes sobre a superfície do óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e carbono Printex 6L obtida por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X para o C (1s) e para o O (1s).

Substrato	Atribuição (% atômica)				
	O-C=O	C=O	C-O	C-C	Carbeto
Óxido de grafeno	6,99	27,74 (C-1s) + 36,76 (O-1s)	12,53	10,90	5,08
Óxido de grafeno reduzido	6,52 (C-1s) + 11,36 (O-1s)	12,13 (C-1s) + 5,56 (O-1s)	28,93 (C-1s) + 2,06 (O-1s)	33,44	----
Carbono Printex 6L	2,78 (C-1s) + 2,32 (O-1s)	8,59 (C-1s) + 2,92 (O-1s)	22,27 (C-1s) + 1,56 (O-1s)	59,56	----

Fonte: Autoria própria.

A presença de grupos oxigenados, tais como C=O e O-C=O, na superfície do substrato catalítico podem atuar como sítios eletroativos resultando em uma transferência de elétrons

mais favorável para a reação, logo aumentando a atividade do catalisador frente a reação de redução do oxigênio¹⁰⁶⁻¹¹⁰.

4.2.2 – Caracterização Eletroquímica

O comportamento eletroquímico dos diferentes substratos de carbono foi primeiramente examinado por voltametria cíclica no intervalo de potencial entre +0,6 V a –0,6 V, com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ em K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH = 2 – H₂SO₄). Na Figura 4.38 é apresentado o voltamograma cíclico para o óxido de grafeno, para o óxido de grafeno reduzido e para o carbono Printex 6L em solução eletrólito suporte saturada com nitrogênio (linha pontilhada) e com oxigênio (linha contínua).

Como já discutido nas secções anteriores, em solução saturada com gás nitrogênio, nenhuma reação foi detectada para o carbono Printex 6L. Contudo, em solução eletrólito saturada com oxigênio, há um pico catódico a aproximadamente –0,47 V o qual pode ser atribuído a redução do oxigênio para peróxido de hidrogênio na superfície do carbono uma vez que, esse substrato é reportado na literatura como um material ativo para o RRO envolvendo a transferência de dois elétrons⁸.

Figura 4. 38 – Voltametria cíclica em solução eletrólito suporte (K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH = 2)), saturada com N_{2(g)} (linha pontilhada) e com O_{2(g)} (linha sólida), para o óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e carbono Printex 6L registrada a 50 mV s⁻¹.

Fonte: Autoria própria.

De acordo com o voltamograma cíclico em eletrólito saturado com $O_{2(g)}$, o óxido de grafeno exibiu baixa atividade catalítica para a redução do oxigênio. Em contraste, um pico de redução a aproximadamente $-0,21$ V relativo a redução do oxigênio foi observado para o óxido de grafeno reduzido, mostrando um aumento da atividade catalítica para esse composto após a redução hidrotérmica.

O pico da corrente de redução ($-0,2$ mA) para o eletrodo rGO foi duas vezes maior do que aquele obtido para o carbono Printex 6L ($-0,1$ mA). A maior corrente eletrocatalítica para o rGO pode ser associada com a maior área superficial efetiva quando comparado ao Printex 6L. De fato, a corrente capacitiva no eletrodo rGO em solução saturada com $N_{2(g)}$ foi muito maior do que a obtida com o carbono Printex 6L. Além disso, o potencial de pico para a RRO em rGO foi mais positivo do que o apresentado para o Printex 6L, sugerindo que o rGO apresenta maior atividade eletrocatalítica para a redução do oxigênio em solução ácida. A variação de corrente observada para o rGO a potenciais mais negativos ($-0,4$ V a $-0,6$ V), refere-se ao início da reação de evolução de hidrogênio devido à redução de íons H^+ presentes na solução eletrólito suporte (pH = 2).

Em solução saturada com $N_{2(g)}$, a curva de voltametria cíclica para o óxido de grafeno reduzido exibiu um pico entre $+0,4$ a $0,0$ V, o qual pode ser atribuído a presença de fases químicas oxigenadas (16,46,91) presentes na superfície do rGO.

Na Figura 4.39 são apresentadas as curvas de polarização no estado estacionário para o óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e carbono Printex 6L em K_2SO_4 $0,1$ mol L^{-1} (pH = 2) como eletrólito suporte. Como observado nessa figura, o carbono Printex 6L apresentou alta atividade para a produção de H_2O_2 a qual é caracterizada pelo significativo valor de corrente no anel. Este comportamento está de acordo com trabalhos prévios^{8, 16} uma vez que, o carbono Printex 6L é o reportado na literatura como um substrato com alta atividade para a RRO envolvendo a transferência de dois elétrons.

Em contraste, o óxido de grafeno exibiu baixa atividade para a redução do oxigênio (I_d), portanto baixa atividade para a produção de H_2O_2 (I_a). O aumento da corrente no disco após a síntese hidrotérmica mostrou a alta atividade para a RRO do óxido de grafeno reduzido. Como observado na curva de polarização para esse material, o rGO apresentou maior valor de corrente no anel comparado ao carbono Printex 6L indicando, portanto, maior eletrogeração de H_2O_2 .

Adicionalmente, o sobrepotencial para a redução do oxigênio no rGO foi deslocado para valores menos negativos de potencial comparado ao sobrepotencial da RRO para o

carbono Printex 6L, o que foi suportado pelo comportamento observado por esses materiais no voltamograma cíclico. Esse deslocamento de potencial para redução do oxigênio, sugere menor consumo energético para a eletrogeração de H_2O_2 durante a redução catalítica.

Figura 4. 39 – Estudo da reação de redução do oxigênio para o óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e para o carbono Printex 6L. A voltametria de varredura linear foi registrada em eletrólito suporte composto por K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$), com velocidade de varredura igual a $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ e velocidade de rotação angular de 900 rpm ($E_{\text{anel}} = +1,0 \text{ V}$).

Fonte: Autoria própria.

As propriedades eletroquímicas dos substratos de carbono também foram avaliadas em eletrólito alcalino, NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Na Figura 4.40 é apresentado o voltamograma cíclico para o óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e carbono Printex 6L em solução eletrólito suporte saturada com nitrogênio (linha pontilhada) e com oxigênio (linha contínua), a velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

A voltametria cíclica para o carbono Printex 6L, em NaOH saturado com nitrogênio, foi similar a curva obtida em K_2SO_4 saturada com o mesmo gás. Entretanto, em solução eletrólito saturada com oxigênio, o pico da redução do oxigênio foi observado a $-0,32 \text{ V}$.

Como mostrado na Figura 4.40, em solução saturada com $N_{2(g)}$, o eletrodo rGO apresentou transições redox características de grupos funcionais oxigenados, porém com pico de redução a $-0,70$ V e pico de oxidação a $-0,40$ V o que está de acordo com trabalhos prévios em eletrólito alcalino^{37, 44, 129, 130} e com as fases químicas apresentadas no XPS. Para esse eletrodo, o voltamograma cíclico em solução saturada com $O_{2(g)}$ mostrou um acentuado pico de redução a $-0,29$ V, indicando que o rGO apresenta atividade eletrocatalítica para a RRO. Um segundo pico a $-0,88$ V também foi observado, o qual corresponde a redução adicional do HO_2^- a OH^- , conforme será evidenciado pelas curvas de polarização no estado estacionário para esse substrato.

Figura 4. 40 – Voltametria cíclica em solução eletrólito suporte (NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), saturada com $N_{2(g)}$ (linha pontilhada) e com $O_{2(g)}$ (linha sólida), para o óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e carbono Printex 6L registrada a 50 mV s^{-1} .

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 4.41 são apresentadas as curvas de polarização para o óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e carbono Printex 6L em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O óxido de grafeno reduzido apresentou a maior corrente no anel, correspondente a maior quantidade de H_2O_2 produzido quando comparado ao GO a ao Printex 6L. Em contraste, o óxido de grafeno mostrou baixa corrente no anel indicando desprezível atividade para a produção do peróxido de hidrogênio. Além disso, esse material apresentou baixo valor de corrente no disco indicando fraca atividade para a RRO.

A curva de polarização no disco, para o rGO e Printex 6L mostraram o mesmo comportamento no intervalo de potencial entre +0,20 a -0,80 V. No intervalo de potencial entre -0,40 a -0,80 V, a corrente limite para o rGO e carbono Printex 6L possui um patamar bem definido, portanto a redução do oxigênio nessa região é controlada pelo transporte de massa, ou seja, controle difusional do $O_{2(g)}$ presente no seio da solução até a superfície do eletrodo^{8, 131}. A potenciais abaixo de -0,80 V, os valores de correntes no disco para o óxido de grafeno reduzido aumentaram indicando a redução adicional de HO_2^- para OH^- em concomitância com os valores de correntes apresentados no anel. Em solução alcalina, especialmente a pH acima de 9, o H_2O_2 existe predominantemente como HO_2^- e este íon pode catalisar a decomposição do H_2O_2 ^{132, 133}. Assim, o comportamento observado no voltamograma de varredura linear para o rGO é esperado.

Figura 4. 41 – Estudo da reação de redução do oxigênio para o óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e para o carbono Printex 6L. A voltametria de varredura linear foi registrada em eletrólito suporte composto por NaOH 0,1 mol L⁻¹, com velocidade de varredura igual a 5,0 mV s⁻¹ e velocidade de rotação angular de 900 rpm (E_{anel} = +0,5 V).

Fonte: Autoria própria.

Os resultados apresentados mostraram que o óxido de grafeno reduzido exibiu maior atividade durante a redução do oxigênio para a eletrogeração do H_2O_2 comparado ao óxido de grafeno e ao carbono Printex 6L, tanto em eletrólito ácido quanto em eletrólito alcalino. Consequentemente, o rGO foi selecionado como substrato e foi estudado a combinação entre o óxido de nióbio ou o óxido de zircônio suportado em rGO na atividade para a eletrogeração do peróxido de hidrogênio.

4.3 – Estudo da Reação de Redução do Oxigênio em Óxido de Grafeno Reduzido Modificado com Óxidos Metálicos

Nessa seção são abordados os resultados da caracterização morfológica e estrutural, assim como, o estudo da reação de redução do oxigênio para o óxido de grafeno reduzido modificado com Nb_2O_5 ou ZrO_2 . Além disso, é apresentado um estudo comparativo da eletrogeração de peróxido de hidrogênio entre os diferentes eletrocatalisadores incorporados em óxido de grafeno reduzido. Este estudo foi realizado no *Institut National de la Recherche Scientifique – Énergie, Matériaux et Télécommunications* (INRS-ÉMT) localizado em Varennes – Quebec, Canadá.

4.3.1 – Caracterização Térmica do Óxido de Grafeno

A estabilidade térmica do óxido de grafeno foi investigada pela análise termogravimétrica desse substrato a fim de estabelecer uma temperatura limite para a síntese de óxidos metálicos sobre o óxido de grafeno e evitar a oxidação do mesmo a CO_2 .

A análise termogravimétrica para o óxido de grafeno, Figura 4.42, pode ser dividida em três eventos térmicos. O primeiro (A) a temperaturas inferiores a $300\text{ }^\circ\text{C}$, o qual pode estar associado a remoção de água, uma vez que, o óxido de grafeno encontrava-se em dispersão aquosa e, ainda, à presença de solventes orgânicos provenientes do método de síntese desse composto. Entre $300\text{ }^\circ\text{C}$ a $450\text{ }^\circ\text{C}$ tem-se o segundo evento térmico (B), onde ocorre uma perda de massa de aproximadamente 7% do material. Esse evento é acompanhado por uma acentuada decomposição térmica do óxido de grafeno a CO_2 (C), sendo esse substrato completamente degradado a $550\text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 4. 42 – Análise termogravimétrica para o óxido de grafeno, em fluxo de ar sintético, entre 25 a 850 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Fonte: Autoria própria.

A partir dessa análise observou-se a baixa estabilidade térmica do óxido de grafeno. Logo, a síntese de nanopartículas catalíticas sobre esse substrato pelo método dos precursores poliméricos, utilizado na seção 4.1, foi limitada. Dessa forma, optou-se por utilizar o método hidrotermal conforme descrito por Liang et al.⁵⁴, no qual a redução do óxido de grafeno e a produção *in situ* de nanopartículas catalíticas, M_xO_y , ocorre simultaneamente. Esse método de síntese consiste em um sistema hermeticamente fechado onde atinge-se altas pressões a temperaturas controladas.

4.3.2 – Óxido de Grafeno Reduzido Modificado com Óxido de Nióbio

4.3.2.1 – Caracterização Morfológica e Estrutural

A fim de elucidar a estrutura do óxido de grafeno reduzido modificado com óxido de nióbio, foram feitas análises da cristalinidade desse catalisador a partir de medidas de difração de raios X. Os perfis dos difratogramas de raios X para óxido de grafeno não modificado e modificado com Nb_2O_5 estão apresentados na Figura 4.43. A reflexão observadas entre 20° – 30° para o óxido de grafeno reduzido, Figura 4.43A, foram similares aos difratogramas reportados por outros autores^{56, 58, 128, 129} para esse substrato. Os picos de difração a 22,6°, 28,4° e 36,6° no catalisador Nb_2O_5 -rGO, Figura 4.43B, correspondem aos planos (0 0 1), (1 8

0) e (1 8 1) da fase Nb_2O_5 ortorrômbica de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS#30-873, Figura 4.43C.

Figura 4. 43 – Difratomogramas de raios X para: (A) óxido de grafeno reduzido, (B) catalisador Nb_2O_5 -rGO (5,0% (m/m) Nb/GO) e (C) JCPDS característico da fase Nb_2O_5 (#30-873).

Fonte: Autoria própria.

Trabalhos prévios reportam que a fase cristalina do Nb_2O_5 se forma apenas quando a amostra é tratada a temperaturas acima de 400 °C, enquanto que a 150 °C é observado a fase amorfa do óxido de nióbio^{134, 135}. Entretanto, neste trabalho, foram obtidas nanopartículas cristalinas de Nb_2O_5 a 150 °C pela síntese hidrotermal. A baixa temperatura de síntese permite que os sítios ácidos de Bronsted e de Lewis do óxido permaneçam, em maior concentração, sobre o catalisador Nb_2O_5 -rGO, os quais podem aumentar as propriedades catalíticas para a redução do oxigênio¹³⁶.

A imagem por microscopia eletrônica de transmissão para o óxido de nióbio puro, Figura 4.44, revelou a formação de nanopartículas cristalinas na forma “fava beans” com diâmetros entre 100 × 200 nm. Na Figura 4.44B é ilustrada a formação de pequenos aglomerados, o que é esperado devido à ausência de qualquer agente dispersante durante a síntese do óxido metálico. A imagem por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução, Figura 4.44C, mostrou que estas estruturas são compostas por plaquetas nanocristalinas com diâmetro entre 5 × 10 nm. O padrão de difração de elétrons, Figura 4.44D, com planos de rede bem definidos confirmou a estrutura cristalina das nanopartículas

de Nb_2O_5 . As distâncias interplanares de 3.89 Å e 1.92 Å pertence à família de planos (001) e a distância interplanar 1.58 Å pertence à família de planos (180) (JCPDS#30-873), em concomitância com o difratograma de raios X observado para o catalisador Nb_2O_5 -rGO.

Figura 4. 44 – (A) (B) Microscopia eletrônica de transmissão para o Nb_2O_5 puro a diferentes ampliações; (C) Microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução para o Nb_2O_5 puro e (D) Padrão de difração de elétrons referentes aos principais planos da estrutura ortorrômbica do Nb_2O_5 .

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 4.45 são apresentadas as imagens por microscopia eletrônica de transmissão para o óxido de nióbio suportado em óxido de grafeno reduzido.

Figura 4. 45 – (A) (B) Microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução para o catalisador Nb_2O_5 -rGO a diferentes ampliações; (C) Histograma da estimativa do tamanho médio de partícula e (D) Padrão de difração de elétrons para Nb_2O_5 -rGO.

Fonte: Autoria própria.

Como mostrado nas Figuras 4.45A-B, as nanopartículas de Nb_2O_5 foram bem distribuídas sobre as folhas de rGO. A menor aglomeração do óxido catalítico sobre o óxido de grafeno é esperado, uma vez que, os grupos funcionais oxigenados presentes sobre as folhas de rGO atuam como âncoras para as nanopartículas¹³⁶, conforme ilustrado na Figura 3.2.

O óxido de nióbio incorporado ao rGO possuem tamanho médio de partícula igual a $5,7 \pm 0,8 \text{ nm}$, Figura 4.45C, portanto o tamanho de cristalito do Nb_2O_5 puro foi mantido uma vez suportado em grafeno. O padrão de difração de elétrons, Figura 4.45D, foi similar ao

observado na Figura 4.44D porém houve uma difração adicional a uma distância interplanar de 2,10 Å correspondente ao plano cristalino (6 1 13).

Na Figura 4.46 são apresentadas a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X do C (1s) e do O (1s) para o Nb₂O₅ suportado em rGO. Os espectros XPS do C (1s) para o catalisador Nb₂O₅-rGO, Figura 4.46A, pode ser deconvoluído em quatro fases químicas do carbono: carbono sp² a 284,5 eV (C-C, 44,4% at.), grupos epóxi a 285,5 eV (C-O, 16,6% at.), grupos carbonilas a 286,6 eV (C=O, 11,0% at.) e grupos carboxilas a 288,3 eV (O-C=O, 5,2% at.)¹⁰⁵. Essas fases químicas foram idênticas às apresentadas pelo rGO não modificado, embora com aumento da fase aromática a 284,5 eV (C-C, 33,5% at. para rGO versus 44,4% at. para Nb₂O₅-rGO) indicando o maior grau de redução do óxido de grafeno para rGO na presença do metal precursor (NH₄[NbO(C₂O₄).H₂O]).

Figura 4. 46 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, para o catalisador Nb₂O₅-rGO, do (A) C (1s) e (B) O (1s).

Fonte: Autoria própria.

O espectro O (1s) para o catalisador Nb₂O₅-rGO, Figura 4.46B, apresentou quatro fases químicas do oxigênio, incluído uma a 531,5 eV consistindo com a presença do oxigênio na estrutura cristalina do Nb₂O₅¹⁰⁶. As outras três fases são devido à superfície oxigenada do rGO. Assim, o maior conteúdo de oxigênio foi encontrado a 532,7 (C-O, 5,7%), seguido pelo pico da carbonila a 533,8 eV (C=O, 4,4%) e finalmente pelo grupo carboxila a 534,8 eV (O-C=O, 3,7%).

O espectro desconvoluído do Nb (3d) para o catalisador Nb₂O₅-rGO, Figura 4.47, pode ser ajustado com apenas um par de componentes spin-órbita referente a Nb (3d_{5/2}) a 209,98 eV (0,9% at.) e a Nb (3d_{3/2}) a 207,26 eV (1,3% at.)¹⁰⁶.

Figura 4. 47 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X do Nb (3d) para o catalisador Nb₂O₅-rGO.

Fonte: Autoria própria.

A energia de ligação característica do Nb (3d_{5/2}) corresponde ao estado de oxidação Nb (V)¹²², confirmando novamente a formação da fase cristalina Nb₂O₅ observada no difratograma de raios X para essa amostra.

4.3.2.2 – Caracterização Eletroquímica

O comportamento eletroquímico para o catalisador Nb₂O₅-rGO foi primeiramente examinado por voltametria cíclica no intervalo de potencial entre +0,6 a -0,6 V, com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ em K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH = 2 – H₂SO₄). Na Figura 4.48 são mostrados os voltamogramas cíclicos para o óxido de grafeno reduzido e para o Nb₂O₅-rGO em solução eletrólito suporte saturada com nitrogênio (linha pontilhada) e com oxigênio (linha continua).

O voltamograma para o rGO na abstinência de O₂, apresentou um pico entre +0,4 V a 0,0 V. A transição redox observada, como discutido acima, pode ser atribuído a presença de grupos funcionais oxigenados sobre a superfície do material^{16, 46, 93}. O catalisador Nb₂O₅-rGO possui uma transição redox na mesma região, porém com maior carga. O pico catódico por ser adicionalmente associado com o processo de conversão entre Nb(V) para Nb(IV), ou seja, Nb₂O₅/NbO₂. Essa transição está de acordo com o diagrama de equilíbrio para o sistema nióbio-água, a 25 °C, descrito por Pourbaix¹¹².

Em solução saturada com gás oxigênio, o eletrodo rGO exibiu um pico adicional a $-0,21$ V relacionado à redução do $O_{2(g)}$. O catalisador Nb_2O_5 -rGO apresentou comportamento similar ao rGO, porém com um pico a $-0,25$ V relativo a redução do oxigênio.

Figura 4. 48 – Voltametria cíclica em solução eletrólito suporte (K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($pH = 2$)), saturada com $N_{2(g)}$ (linha pontilhada) e com $O_{2(g)}$ (linha sólida), para o óxido de grafeno reduzido e para o catalisador Nb_2O_5 -rGO registrada a 50 mV s^{-1} .

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 4.49 são apresentas as curvas de polarização no estado estacionário para o carbono Printex 6L, óxido de grafeno reduzido e para o catalisador Nb_2O_5 -rGO. O Nb_2O_5 -rGO apresentou comparável corrente de oxidação para o peróxido de hidrogênio (I_{ring}) em relação ao rGO e superior ao carbono Printex 6L. A maior corrente no anel para os catalisadores rGO e Nb_2O_5 -rGO comparado ao Printex 6L indicou maior eletrogeração de H_2O_2 nesses materiais. Além disso, o potencial de meia-onda para a RRO tanto em rGO não modificado quanto para o catalisador Nb_2O_5 -rGO foi deslocado para valores menos negativos de potencial, o que implica em menor consumo energético para a eletrogeração de H_2O_2 nesses catalisadores.

Figura 4. 49 – Estudo da reação de redução do oxigênio para o carbono Printex 6L, óxido de grafeno reduzido e para o catalisador Nb₂O₅-rGO (5,0% (m/m) Nb/GO). A voltametria de varredura linear foi registrada em eletrólito suporte composto por K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH = 2), com velocidade de varredura igual a 5,0 mV s⁻¹ e velocidade de rotação angular de 900 rpm (E_{anel} = +1,0 V).

Fonte: Autoria própria.

A atividade para a reação de redução do oxigênio nesse catalisadores foi adicionalmente investigado a partir do cálculo da eficiência de corrente para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio e do número total de elétrons transferidos de acordo com as equações I e II⁶, respectivamente.

De acordo com os valores calculados entre o intervalo de potencial de -0,20 V a -0,40 V para o rGO e para o catalisador Nb₂O₅-rGO, e entre o intervalo de potencial de -0,40 V a -0,60 V para o carbono Printex 6L, ou seja, na região de controle misto (difusional e cinético), o catalisador Nb₂O₅-rGO apresentou a maior atividade para a produção do peróxido de hidrogênio. Nesse material, a eletrogeração de H₂O₂ é 85,3% e o número de elétrons transferidos durante a RRO foi 2,3. Para o óxido de grafeno reduzido, a eletrogeração de H₂O₂ foi 73,7% e o número de elétrons transferidos foi 2,5. Finalmente, o carbono Printex apresentou o menor valor, $I(\text{H}_2\text{O}_2)\%$ igual a 65,3% e 2,7 elétrons transferidos.

Nas Figuras 4.50 são apresentadas a dependência do potencial com o número de elétrons transferidos e com eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 . Para o catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-rGO}$, o valor de n_t foi próximo a 2,0 em baixos valores de potenciais ($-0.2 < E < -0.4$ V) e gradualmente aumentou a potenciais mais negativos, sugerindo que o H_2O_2 produzido é reduzido para H_2O .

Figura 4. 50 – Dependência entre o potencial com o número de elétrons transferidos e com a eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 durante a RRO em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$) para o óxido de grafeno reduzido, o catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-rGO}$ e o carbono Printex 6L.

Fonte: Autoria própria.

Como observado na Figura 4.50, o valor de $I(\text{H}_2\text{O}_2)\%$ para o eletrodo $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-rGO}$ também alterou com o potencial. Logo, a produção de H_2O_2 foi maior do que 85% a potenciais entre $-0,2$ V a $-0,4$ V e decaiu para valores próximos a 67% em potenciais mais negativos do que $-0,5$ V. Em contraste, nenhuma diferença significativa para os valores de n_t e $I(\text{H}_2\text{O}_2)\%$ foram observados para os catalisadores rGO e Printex 6L.

Como discutido na seção 4.1.6, a diminuição nos valores de corrente no anel a potenciais mais negativos para o eletrocatalisador contendo Nb_2O_5 , em solução eletrólito ácida, pode estar correlacionada a decomposição catalítica do H_2O_2 aumentando assim, a formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) no meio reacional^{119, 121}.

O comportamento eletroquímico dos eletrocatalisadores foi adicionalmente avaliado em eletrólito alcalino, NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Na Figura 4.51 é apresentado o voltamograma cíclico para o óxido de grafeno reduzido e para o catalisador Nb_2O_5 -rGO em solução eletrólito suporte saturada com nitrogênio (linha pontilhada) e com oxigênio (linha continua), no intervalo de potencial entre $+0,2 \text{ V}$ a $-1,2 \text{ V}$, registrado a velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

O voltamograma cíclico para o óxido de grafeno reduzido, em solução saturada com $\text{N}_{2(\text{g})}$, apresentou uma transição redox característico de grupos funcionais oxigenados, em concordância com trabalhos prévios reportados na literatura em eletrólito alcalino^{44, 129, 130, 137} e com as fases químicas oxigenadas identificadas pela análise de XPS na superfície desse catalisador. O catalisador Nb_2O_5 -rGO possui a contribuição adicional da transição redox $\text{Nb(V)}/\text{Nb(IV)}$ ¹¹³, dessa forma esse material apresentou maior corrente eletrocatalítica do que o rGO não modificado.

Em solução saturada com $\text{O}_{2(\text{g})}$, o rGO revelou um pico catódico a $-0,32 \text{ V}$ referente a redução do oxigênio para HO_2^- e um segundo pico a $-0,86 \text{ V}$, referente a redução adicional HO_2^- a OH^- . O mesmo perfil foi obtido para o eletrodo Nb_2O_5 -rGO, entretanto com o primeiro pico de redução a $-0,26 \text{ V}$. Portanto, nesse catalisador a eletrogeração de H_2O_2 , em eletrólito alcalino, ocorreu em uma faixa de potencial relativamente mais positiva para o catalisador Nb_2O_5 -rGO. Esse fenômeno foi confirmado pelas medidas por voltametria de varredura linear utilizando o eletrodo de disco-anel rotatório.

Figura 4. 51 – Voltametria cíclica em solução eletrólito suporte (NaOH 0,1 mol L⁻¹), saturada com N_{2(g)} (linha pontilhada) e com O_{2(g)} (linha sólida), para o óxido de grafeno reduzido e para o catalisador Nb₂O₅-rGO registrada a 50 mV s⁻¹.

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 4.52 são apresentadas as curvas de polarização no estado estacionário para o carbono Printex 6L, óxido de grafeno reduzido e para o catalisador Nb₂O₅-rGO registradas a 5 mV s⁻¹ em NaOH 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito suporte.

O Nb₂O₅-rGO eletrocatalisador revelou a maior corrente no anel, a qual corresponde a maior quantidade de H₂O₂ produzida no eletrodo. Contudo, a diminuição dos valores de corrente de oxidação a potenciais mais negativos (<-0.8 V vs Ag/AgCl) sugere a redução de HO₂⁻ a OH⁻.

A curva de polarização para o rGO foi similar à apresentada pelo catalisador Nb₂O₅-rGO, sugerindo que esses catalisadores possuem o mesmo mecanismo para a reação de redução do oxigênio. Porém, o eletrodo Nb₂O₅-rGO apresentou potencial de meia onda para a RRO cerca de 44 mV mais positivo comparado ao rGO e ao carbono Printex 6L.

Figura 4. 52 – Estudo da reação de redução do oxigênio para o carbono Printex 6L, óxido de grafeno reduzido e para o catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-rGO}$ (5,0% (m/m) Nb/GO). A voltametria de varredura linear foi registrada em eletrólito suporte composto por NaOH 0,1 mol L^{-1} , com velocidade de varredura igual a 5,0 mV s^{-1} e velocidade de rotação angular de 900 rpm ($E_{\text{anel}} = +0,5 \text{ V}$).

Fonte: Autoria própria.

Os valores de n_t e $I(\text{H}_2\text{O}_2)\%$ foram determinados de acordo com as equações I e II⁶. No intervalo de potencial entre -0,30 a -0,60 V, o eletrocatalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-rGO}$ apresentou a maior atividade para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio, ou seja, 74,9% ($I(\text{H}_2\text{O}_2)\%$) e $n_t=2,5$ para o $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-rGO}$ versus 72,9% e $n_t=2,5$ para o rGO, e 63,4% e $n_t=2,7$ para o carbono Printex 6L.

Na Figura 4.53 é mostrada a dependência do potencial com o número de elétrons transferidos e com a eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 para cada catalisador em solução alcalina. O valor de n_t durante RRO para o Printex 6L foi independente do potencial e foi próximo a 2,7, o que indica que a redução do oxigênio para na formação do peróxido de hidrogênio.

Figura 4. 53 – Dependência entre o potencial com o número de elétrons transferidos e com a eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 durante a RRO em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para o óxido de grafeno reduzido, o catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-rGO}$ e para o carbono Printex 6L.

Fonte: Autoria própria.

Como apresentado na Figura 4.53, o número de elétrons transferidos alterou com a variação de potencial para os catalisadores $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-rGO}$ e rGO. Consequentemente, o valor de n_t pode alcançar 3,3 elétrons a $-1,2 \text{ V}$ indicando que parte do H_2O_2 produzido pode ser adicionalmente reduzido a água, o qual é suportado pela diminuição no valor de corrente do anel observado na Figura 4.53. Para esses catalisadores, o $I(\text{H}_2\text{O}_2)\%$ foi maior do que 70% a potenciais entre $-0,3 \text{ V}$ a $-0,6 \text{ V}$ e caiu para 35% a potenciais próximos a $-1,2 \text{ V}$. Essa diferença é atribuída a redução de HO_2^- a OH^- como segunda etapa da reação de redução do oxigênio.

A estabilidade do catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-rGO}$, em solução ácida e alcalina, foi estudada a partir da análise por cronoamperometria durante um período de 6 horas, Figura 4.54.

Figura 4. 54 - Estudo da estabilidade da microcamada catalítica para o catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-rGO}$ em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$) e em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte. A cronoamperometria foi registrada durante 6 horas com potencial aplicado ao sistema igual a $-0,3 \text{ V}$. Adicionalmente, a voltametria de varredura linear foi obtida, antes e após a cronoamperometria, com velocidade de varredura igual a $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ e velocidade de rotação angular de 900 rpm .

Fonte: Autoria própria.

Como apresentado na Figura 4.54A, os valores de correntes registrados durante a cronoamperometria foram constantes em todo o intervalo de tempo estudado ($\sim -0,16 \text{ mA}$ em solução alcalina e $\sim -0,27 \text{ mA}$ em solução ácida). Além disso, as voltametrias de varredura linear registradas antes e após a cronoamperometria foram sobrepostas, Figura 4.9B-C, mostrando a estabilidade das nanopartículas catalíticas incorporadas em óxido de grafeno reduzido.

4.3.3 – Óxido de Grafeno Reduzido Modificado com Óxido de Zircônio

4.3.3.1 – Caracterização Morfológica e Estrutural

Os perfis dos difratogramas de raios X para o óxido de grafeno reduzido modificado com ZrO_2 , com diferentes proporções mássicas de Zr em relação ao rGO, estão apresentados na Figura 4.55. O difratograma do óxido de zircônio suportado em rGO, Figura 4.55 A-C, sugere que esses catalisadores são compostos por pequenas partículas com baixa cristalinidade ou amorfa. Adicionalmente, a reflexão observada entre $20^\circ - 30^\circ$ é característica do substrato de óxido de grafeno reduzido^{56, 58, 128, 129}.

De acordo com Wang et al.^{138, 139}, a alta densidade de grupos funcionais oxigenados incluindo carbonilas, carboxilas e grupos epóxi/hidroxi na superfície do óxido de grafeno pode dificultar a difusão, cristalização e o crescimento de nanopartículas inorgânicas na superfície do catalisador.

Figura 4. 55 – Difratogramas de raios X para o catalisador ZrO_2 -rGO com diferentes proporções mássicas de Zr: (A) 1,0% (m/m) Zr/GO; (B) 5,0% (m/m) Zr/GO e (C) 10,0% (m/m) Zr/GO.

Fonte: Autoria própria.

A imagem por microscopia eletrônica de transmissão para o óxido de zircônio puro, Figura 4.56A, revelou a formação de pequenos agregados com nenhuma forma definida. Uma ligeira aglomeração das nanopartículas é esperado devido à ausência de agente

dispersante durante o processo de síntese. O padrão de difração de elétrons, Figura 4.56B, mostrou um anel difuso compatível com um material amorfo ou pouco cristalino.

Figura 4. 56 – (A) Microscopia eletrônica de transmissão para o ZrO_2 puro; (B) Padrão de difração de elétrons para o ZrO_2 puro; (C) Microscopia eletrônica de transmissão para o óxido de grafeno reduzido e (D) MET para o catalisador ZrO_2 -rGO.

Fonte: Autoria própria.

As folhas de óxido de grafeno reduzido, Figura 4.56C, possuem a forma de “wavy planes” (ondulações), as quais foram evidenciadas pelas linhas vermelhas. O óxido de zircônio suportado em rGO, Figura 4.56D, apresentou pequena aglomeração das nanopartículas sobre as folhas de rGO, assim como observado para o ZrO_2 suportado em

carbono Printex 6L (seção 4.1.5). Nenhum tamanho médio de partícula foi definido devido à ausência de uma estrutura cristalina regular.

Na Figura 4.57 são apresentadas a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X do C (1s) e do O (1s) para o óxido de zircônio suportado em rGO. Os espectros XPS do C (1s) para o catalisador $\text{ZrO}_2\text{-rGO}$, Figura 4.57A, pode ser deconvoluído em quatro fases químicas do carbono: carbono sp^2 a 284,4 eV (C-C, 39,6% at.), grupos epóxi/hidroxi a 285,4eV (C-O, 19,8% at.), grupos carbonilas a 286,5 eV (C=O, 14,4% at.) e grupos carboxilas a 288,3 eV (O-C=O, 7,2% at.)¹⁰⁶. Essas fases químicas foram idênticas às apresentadas pelo rGO não modificado, embora com aumento da fase aromática a 284,5 eV (C-C, 33,5% at. para rGO versus 39,6% at. para $\text{ZrO}_2\text{-rGO}$) indicando o maior grau de redução do óxido de grafeno para rGO na presença do metal precursor $[\text{ZrO}_2]_2\text{CO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Figura 4. 57 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, para o catalisador $\text{ZrO}_2\text{-rGO}$ (5,0% (m/m) Zr/GO), do (A) C (1s) e (B) O (1s).

Fonte: Autoria própria.

O espectro O (1s) para o catalisador $\text{ZrO}_2\text{-rGO}$, Figura 4.57B, apresentou quatro fases químicas do oxigênio, incluído uma a 530,8 eV consistindo com a energia de ligação do oxigênio na estrutura cristalina do ZrO_2 ^{105, 140}. As outras três fases referem-se à superfície oxigenada do rGO. Assim, o maior conteúdo de oxigênio é encontrado a 532,5 (C-O, 6,8%), seguido pelo pico da carbonila a 533,6 eV (C=O, 2,2%) e finalmente pelo grupo carboxila a 534,9 eV (O-C=O, 1,1%)¹⁰⁶.

O espectro desconvoluído do Zr (3d) para o catalisador $\text{ZrO}_2\text{-rGO}$, Figura 4.58, pode ser ajustado com apenas um par de componentes spin-órbita, no qual um pico corresponde ao Zr ($3d_{5/2}$) a 181.8 eV (0,12% at.) e o outro ao Zr ($3d_{3/2}$) a 184,3 eV (0,18% at.)^{140, 141}.

Figura 4. 58 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X do Zr (3d) para o catalisador $\text{ZrO}_2\text{-rGO}$ (5,0 (m/m) Zr/GO).

Fonte: Autoria própria.

A energia de ligação característica do Zr ($3d_{5/2}$) corresponde ao estado de oxidação Zr(IV) ^{106, 141}, confirmando, assim, a formação da fase ZrO_2 sobre o óxido de grafeno reduzido.

4.3.3.2 – Caracterização Eletroquímica

A curva de voltametria cíclica para o catalisador $\text{ZrO}_2\text{-rGO}$, em eletrólito ácido saturado com $\text{N}_{2(g)}$ (Figura 4.59 – curvas b', c' e d'), foi similar à curva apresentada para o óxido de grafeno reduzido (curva a'), com exceção a um ligeiro aumento na corrente devido a maior área aparente do eletrodo após modificação do rGO com ZrO_2 . O eletrocatalisador rGO apresentou um pico entre +0.4 V a 0.0 V associado a presença de grupos oxigenados na superfície do eletrodo^{27, 28}. Possivelmente, o catalisador $\text{ZrO}_2\text{-rGO}$ apresentou uma contribuição adicional referente a transferência de dois elétrons do Zr(IV) para o $\text{O}_{2(g)}$ ¹²⁴ podendo contribuir para maior atividade catalítica na redução do oxigênio.

Em solução saturada com $\text{O}_{2(g)}$, todos os catalisadores contendo ZrO_2 (curvas b, c e d) apresentam um pico catódico a -0,21 V referente a redução do oxigênio sugerindo, pois, atividade eletrocatalítica para a redução do oxigênio.

Figura 4. 59 – Voltametria cíclica em solução eletrólito suporte (K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$)), saturada com $\text{N}_{2(\text{g})}$ (linha pontilhada) e com $\text{O}_{2(\text{g})}$ (linha sólida), para o óxido de grafeno reduzido e para o catalisador $\text{ZrO}_2\text{-rGO}$, com diferentes composições mássicas: 1,0; 5,0 e 10,0% Zr/GO , registrada a 50 mV s^{-1} .

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 4.60 são apresentas as curvas de polarização no estado estacionário para o carbono Printex 6L, óxido de grafeno reduzido e para o catalisador $\text{ZrO}_2\text{-rGO}$ registradas em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$) como eletrólito suporte.

O óxido de grafeno reduzido assim como os catalisadores $\text{ZrO}_2\text{-rGO}$, com diferentes proporções mássicas de Zr , apresentou valores similares de sobrepotencial para a RRO. Entretanto, esses potenciais possuem valores menos negativos quando comparados ao valor do sobrepotencial para a redução do oxigênio apresentado pelo carbono Printex 6L logo, é necessário menor consumo energético para a eletrogeração de H_2O_2 nos catalisadores rGO e Zircônia- rGO .

O eletrocatalisador 1,0% (w/w) Zr-rGO mostrou a maior corrente no anel dentre todos os materiais analisados, sugerindo maior eletrogeração de H_2O_2 neste catalisador. Além disso, com o aumento da proporção mássica de zircônio houve uma diminuição na corrente do anel.

Notoriamente, o eletrocatalisador 10,0% (w/w) Zr-rGO apresentou maior corrente no disco do que as demais composições mássicas estudadas indicando que, com o aumento da proporção de Zr adicionado ao rGO tem-se uma tendência para a redução do oxigênio envolvendo a transferência de quatro elétrons, portanto, menor atividade para a produção do peróxido de hidrogênio.

Figura 4. 60 – Estudo da reação de redução do oxigênio para o carbono Printex 6L, óxido de grafeno reduzido e para o catalisador ZrO_2 -rGO com diferentes composições mássicas Zr/GO. A voltametria de varredura linear foi registrada em eletrólito suporte composto por K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$), com velocidade de varredura igual a $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ e velocidade de rotação angular de 900 rpm ($E_{\text{anel}} = +1,0 \text{ V}$).

Fonte: Autoria própria.

A eficiência de corrente para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio e o número total de elétrons transferidos durante a RRO foram determinados quantitativamente conforme as equações I e II⁶.

A eletrogeração de H_2O_2 no catalisador 1,0% (m/m) Zr-rGO (88,5%) foi comparativamente maior do que a apresentada pelo rGO, revelando o efeito sinérgico entre a zircônia e o óxido de grafeno reduzido. A porcentagem de produção do peróxido de hidrogênio diminui com o aumento a proporção mássica de Zr, conforme indicado pela diminuição da corrente no anel para esses catalisadores (Figura 4.60).

Conforme observado na Figura 4.60, o óxido de grafeno reduzido apresentou maior atividade para a eletrogeração de H_2O_2 comparado ao carbono Printex 6L, ou seja 73,7% para o rGO e 65,3% para o Printex 6L.

Tabela 4. 6 – Análise quantitativa da eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 e do número total de elétrons transferidos durante a RRO, em solução eletrólito ácida, para o carbono Printex 6L, óxido de grafeno reduzido e para o catalisador ZrO_2 -rGO com diferentes composições mássicas Zr/rGO.

	Carbono Printex 6L	rGO	Eletrrocatalisador (m/m) Zr-rGO		
			1,0	5,0	10,0
I(H_2O_2)%	65,3	73,7	88,5	85,9	74,0
nt	2,7	2,5	2,2	2,3	2,5

Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Tabela 4.6, o número de elétrons transferidos durante a RRO, no intervalo de potencial entre $-0,20$ a $-0,40\text{V}$, é 2.5 para o rGO e entre 2,2 a 2,5 para o catalisador ZrO_2 -rGO. Os valores de n_t indicaram que a RRO procede principalmente através de um mecanismo envolvendo a transferência de dois elétrons sobre esses catalisadores.

Como mostrado na Figura 4.61, em solução ácida, o número de elétrons transferidos bem com a porcentagem de peróxido de hidrogênio eletrogerado durante a RRO foi praticamente independente do potencial aplicado ao sistema para todos os materiais analisados nessa seção.

Figura 4. 61 – Dependência entre o potencial com o número de elétrons transferidos e com a eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 durante a RRO, em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$), para o óxido de grafeno reduzido, o catalisador $\text{ZrO}_2\text{-rGO}$ e o para carbono Printex 6L.

Fonte: Autoria própria.

As propriedades electrocatalíticas para o $\text{ZrO}_2\text{-rGO}$ também foram avaliadas em solução eletrólito alcalino, NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 4.62). A modificação do óxido de grafeno reduzido com zircônia não gerou picos adicionais nas curvas de voltametria cíclica em solução saturada com $\text{N}_{2(\text{g})}$ (curvas b', c' e d').

Entretanto, em solução saturada com $\text{O}_{2(\text{g})}$, a presença do ZrO_2 sobre o rGO aumentou a corrente dos dois picos catódicos. Além disso, foi observado um pequeno deslocamento do potencial de pico para os catalisadores $\text{ZrO}_2\text{-rGO}$ comparado ao rGO. Em tais eletrodos, a RRO também ocorreu segundo dois mecanismos: o primeiro é atribuído a redução do oxigênio envolvendo a transferência de dois elétrons, ou seja, a eletrogeração de H_2O_2 , enquanto o segundo pico corresponde a redução do HO_2^- a OH^- conforme evidenciado pela curva de polarização no estado estacionária (Figura 4.63). A redução catódica sobre os

catalisadores $\text{ZrO}_2\text{-rGO}$ foram essencialmente mediados pela presença de grupos funcionais oxigenados, assim como a presença da zircônia na superfície desses catalisadores^{44, 130, 131, 138}.

Figura 4. 62 – Voltametria cíclica em solução eletrólito suporte ($\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), saturada com $\text{N}_{2(g)}$ (linha pontilhada) e com $\text{O}_{2(g)}$ (linha sólida), para o óxido de grafeno reduzido e para o catalisador $\text{ZrO}_2\text{-rGO}$, com diferentes composições mássicas: 1,0; 5,0 e 10,0% Zr/GO , registrada a 50 mV s^{-1} .

Fonte: Autoria própria.

As curvas de voltametria de varredura linear para o carbono Printex, rGO e para o catalisador $\text{ZrO}_2\text{-rGO}$ registradas em eletrólito alcalino estão apresentadas na Figura 4.63. Como mostrado nessa figura, a curva de polarização no estado estacionário para o disco assim como a curva para o anel do rGO não modificado, foram similares às apresentadas pelo catalisador $\text{ZrO}_2\text{-rGO}$ com diferentes proporções mássicas de Zr. Além disso, esses catalisadores possuem maior corrente no anel, no intervalo de potencial entre -0,2 a -0,8V, do que o carbono Printex 6L sugerindo, assim, maior eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 nesse intervalo de potencial. Entretanto, a diminuição dos valores de corrente no anel a potenciais mais negativos ($E < -0,80\text{V}$) indica a redução do HO_2^- a OH^- .

A variação na proporção mássica de Zr nos catalisadores $\text{ZrO}_2\text{-rGO}$, influenciou diretamente a atividade do eletrodo para a redução do oxigênio em solução alcalina conforme observado em solução ácida, ou seja, houve uma diminuição do valor de corrente no anel com o aumento do conteúdo de Zr sugerindo, pois, maior atividade para a produção de H_2O_2 em baixas concentrações de zircônio.

Figura 4. 63 – Estudo da reação de redução do oxigênio para o carbono Printex 6L, óxido de grafeno reduzido e para o catalisador ZrO_2 -rGO com diferentes composições mássicas Zr/GO. A voltametria de varredura linear foi registrada em eletrólito suporte composto por NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura igual a $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ e velocidade de rotação angular de 900 rpm ($E_{\text{anel}} = +0,5 \text{ V}$).

Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 4.7 são apresentados os valores do número total de elétrons transferidos e da eficiência de corrente para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio durante a RRO para os catalisadores ZrO_2 -rGO em eletrólito alcalino, esses valores foram determinados conforme as equações I e II⁶.

Em eletrólito alcalino, o rendimento para a eletrogeração de H_2O_2 para o eletrodo rGO (72,9%) foi comparativamente maior do que a atividade do carbono Printex 6L (63,4%). Além disso, o catalisador 1,0% (w/w) Zr-rGO apresentou a maior atividade para a produção de H_2O_2 (83,1%), no intervalo de potencial entre $-0,30 \text{ V}$ a $-0,60 \text{ V}$, revelando, novamente, o efeito sinérgico entre a zircônia e as folhas de rGO. O número de elétrons transferidos para todos os catalisadores enfatizou que a redução do oxigênio procede principalmente por um mecanismo envolvendo a transferência de dois elétrons.

Tabela 4. 7 – Análise quantitativa da eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 e do número total de elétrons transferidos durante a RRO, em solução eletrólito alcalina, para o carbono Printex 6L, óxido de grafeno reduzido e para o catalisador ZrO_2 -rGO com diferentes composições mássicas Zr/rGO.

	Carbono Printex 6L	rGO	Eletrocatalisador (m/m) Zr-rGO		
			1,0	5,0	10,0
$I(\text{H}_2\text{O}_2)\%$	63,4	72,9	83,1	78,2	72,7
n_t	2,7	2,5	2,3	2,4	2,5

Fonte: Autoria própria.

A dependência de potencial aplicado com o número de elétrons transferidos durante a RRO e a porcentagem de H_2O_2 produzido para cada catalisador é mostrada na Figura 4.64. O número de elétrons transferidos durante a RRO no carbono Printex 6L foi praticamente independente do potencial. Entretanto, o n_t calculado para os catalisadores rGO e ZrO_2 -rGO foi próximo a dois a baixos valores de potencial e, gradualmente aumentou a potenciais mais negativos sugerindo que, o OH_2^- produzido é reduzido a OH^- em uma segunda etapa do mecanismo da reação de redução do oxigênio. Esse comportamento é suportado pela diminuição da eletrogeração de H_2O_2 , assim como, pela curva de polarização no estado estacionário em eletrólito alcalino (Figura 4.63).

Figura 4. 64 – Dependência entre o potencial com o número de elétrons transferidos e com a eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 durante a RRO, em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, para o óxido de grafeno reduzido, o catalisador ZrO_2 -rGO e o para carbono Printex 6L.

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 4.65 é ilustrada a cronoamperometria obtida para o eletrocatalisador $\text{ZrO}_2\text{-rGO}$ (1,0% m/m Zr/GO), assim como, a voltametria de varredura linear registrada antes e após a análise por cronoamperometria.

Figura 4. 65 - Estudo da estabilidade da microcamada catalítica para o catalisador $\text{ZrO}_2\text{-rGO}$ em K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (pH = 2) e em NaOH 0,1 mol L^{-1} como eletrólito suporte. A cronoamperometria foi registrada durante 6 horas com potencial aplicado ao sistema igual a -0,3 V. Adicionalmente, a voltametria de varredura linear foi obtida, antes e após a cronoamperometria, com velocidade de varredura igual a 5,0 mV s^{-1} e velocidade de rotação angular de 900 rpm.

Fonte: Autoria própria.

Como observado Figura 4.65A, os valores de corrente foram aproximadamente constantes em todo o intervalo de tempo estudado ($t = 6$ horas), tanto em solução eletrólito ácida ($\sim -0,21$ mA) quanto em solução alcalina ($\sim -0,22$ mA). Além disso, as curvas de voltametria de varredura linear registradas antes e após o teste de vida foram sobrepostas,

Figura 4.65B-C, mostrando a estabilidade das nanopartículas catalíticas de óxido de zircônio em óxido de grafeno reduzido.

4.3.4 – Estudo Comparativo da Reação de Redução do Oxigênio em Nb₂O₅-rGO e ZrO₂-rGO

Nas Figuras 4.66A-B são apresentadas as curvas de polarização no estado estacionário para a reação de redução do oxigênio utilizando-se óxido de grafeno reduzido nanoestruturado com Nb₂O₅ ou ZrO₂, assim como, o óxido de grafeno reduzido e o carbono Printex 6L, em K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH = 2) e em NaOH 0,1 mol L⁻¹, respectivamente.

Nessa figura é evidenciado, novamente, a maior eletrogeração de H₂O₂ para o óxido de grafeno reduzido comparado ao carbono Printex 6L, tanto em eletrólito ácido quanto em eletrólito alcalino. Além disso, o rGO apresentou menor potencial de meia-onda para a RRO do que o carbono Printex 6L, o que implica em menor consumo energético para essa reação.

Trabalhos publicados na literatura, reportam que a presença de grupos funcionais contendo oxigênio sobre a superfície catalítica pode aumentar a atividade do mesmo para a redução do oxigênio^{106-110, 142}. Nesse contexto, grupamentos do tipo O-C=O ou C=O atuam como sítios catalíticos para a RRO devido a deslocalização de elétrons π aumentando a cinética de reação¹²⁵. Portanto, a maior atividade eletrocatalítica do rGO pode ser atribuída à fração de grupos oxigenados presente na superfície do grafeno: 47,6% para o rGO versus 33,6% para o carbono Printex 6L (dados esses obtidos pela análise de XPS). Além disso, a atividade catalítica para o óxido de grafeno reduzido pode estar associada a elevada área superficial específica para esse material⁴⁰. Consequentemente, o rGO é um promissor catalisador para a reação de redução do oxigênio.

A incorporação dos óxidos Nb₂O₅ ou ZrO₂ ao rGO, previamente analisados em carbono Printex 6L, mostrou alta atividade catalítica para a RRO em ambos os meios estudados, ácido e alcalino. Como observado na Figuras 4.66, a maior eletrogeração de H₂O₂ ocorre na presença do óxido de zircônio. Adicionalmente, o catalisador ZrO₂-rGO apresentou potencial de meia-onda para a reação de redução do oxigênio menos negativo comparado ao potencial de meia-onda do rGO e do carbono Printex.

Assim como revelado para o eletrocatalisador Nb₂O₅/C (C - carbono Printex 6L), o Nb₂O₅-rGO apresentou uma diminuição nos valores de corrente do anel a potenciais mais negativos, em solução eletrólito ácida (Figuras 4.66-A). Conforme discutido na seção 4.1.6,

esse comportamento pode ser proveniente da decomposição catalítica do H_2O_2 promovendo a formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) no meio reacional¹²⁰⁻¹²².

Figura 4. 66 – Estudo da reação de redução do oxigênio para o carbono Printex 6L, óxido de grafeno reduzido e para os catalisadores Nb_2O_5 -rGO (5,0% (m/m) Nb/GO) e ZrO_2 -rGO (1,0% (m/m) Zr/GO). A voltametria de varredura linear foi registrada em eletrólito suporte composto por (A) K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (pH = 2), ($E_{\text{anel}} = +1,0$ V) e (B) NaOH 0,1 mol L^{-1} , ($E_{\text{anel}} = +0,5$ V). Velocidade de varredura igual a $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ e velocidade de rotação angular de 900 rpm.

Fonte: Autoria própria.

A análise quantitativa da eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 durante a reação de redução do oxigênio está apresentada na Figura 4.67. Os cálculos foram realizados a partir das correntes obtidas no disco e no anel na região de controle misto da curva de polarização a 900 rpm, conforme descrito por Paulus et al.⁶.

Figura 4. 67 – Análise quantitativa da eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 durante a RRO para o carbono Printex 6L, óxido de grafeno reduzido e para os catalisadores Nb_2O_5 -rGO (5,0% (m/m) Nb/GO) e ZrO_2 -rGO (1,0% (m/m) Zr/GO).

Fonte: Autoria própria.

Como observado na Figura 4.67, a presença de nanopartículas de Nb_2O_5 ou ZrO_2 sobre o óxido de grafeno reduzido aumentou a atividade catalítica desse substrato para a eletrogeração do H_2O_2 .

A maior atividade para a RRO desses catalisadores comparada ao óxido de grafeno reduzido pode ser atribuída ao efeito sinérgico entre as nanopartículas incorporadas ao rGO com a presença de grupos funcionais oxigenados sobre a superfície do rGO associada com às propriedades únicas do grafeno as quais promovem a transferência de elétrons logo, aumentam a taxa de reação para a redução do oxigênio⁵⁸.

Nesse contexto, a presença do óxido metálico promove a RRO via mecanismo eletroquímico/químico. Na etapa eletroquímica, as nanopartículas cristalinas, M_xO_y , são reduzidas no eletrodo durante a varredura catódica. Em seguida, a molécula de oxigênio adsorve sobre a superfície do catalisador como descrito no modelo de Pauling^{67, 117, 118}, no qual o oxigênio é reduzido ocasionando a oxidação do sítio metálico (etapa química).

Adicionalmente, tanto o Nb_2O_5 quanto o ZrO_2 são óxidos ácidos logo, podem aumentar a acidez da superfície do catalisador promovendo maior hidrofiliabilidade e consequentemente maior atividade para a reação de redução do oxigênio.

De acordo com os valores apresentados na Figura 4.67, os eletrocatalisadores que apresentaram a maior eficiência de corrente para a eletrogeração do peróxido de hidrogênio a partir da reação de redução do oxigênio foram: carbono Printex 6L < rGO < Nb_2O_5 -rGO < ZrO_2 -rGO, tanto em eletrólito ácido quanto em eletrólito alcalino. Como observado na Figura 4.67, a atividade para a eletrogeração de H_2O_2 foi maior em solução ácida comparada à atividade em solução alcalina para todos os catalisadores estudados.

A incorporação das nanopartículas catalíticas ao óxido de grafeno pode ocorrer por quimissorção, fisissorção, interação eletrostática, ligação covalente ou atração por van der Waals^{139, 143}. O mecanismo mais aceito para a síntese do grafeno modificado com partículas inorgânicas é baseado na força de atração entre o íon metálico (M^+) com os grupos funcionais oxigenados polarizados presentes no óxido de grafeno¹³⁷.

A maioria dos trabalhos envolvendo nanopartículas depositadas sobre grafeno ou óxido de grafeno visam a redução do oxigênio envolvendo quatro elétrons, ou seja, aplicações em células à combustível. Contudo, Barros et al.⁴⁰ estudaram nanopartículas de Fe_3O_4 suportadas em grafeno para a eletrogeração de H_2O_2 em KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ usando RRDE a 1600 rpm. Os autores encontraram uma eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 igual a 62,0%. Neste estudo, nós obtivemos 74,9% de produção de H_2O_2 em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e 85,3% em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$) a 900 rpm para o catalisador Nb_2O_5 -rGO versus 83,1% e 88,5% para o ZrO_2 -rGO em solução alcalina e ácida, respectivamente. Portanto, os catalisadores estudados, em especial o ZrO_2 -rGO, são promissores candidatos a serem utilizados em eletrodos de difusão gasosa e posterior aplicação em processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes orgânicos.

4.4 – Estudo Comparativo da Reação de Redução do Oxigênio entre os Catalisadores Avaliados em Carbono Printex 6L e Óxido de Grafeno Reduzido

Nessa seção é apresentado um estudo comparativo da atividade catalítica para a reação de redução do oxigênio entre os diferentes modificadores incorporados ao carbono Printex 6L e ao óxido de grafeno reduzido. Nesse estudo foram selecionados a melhor composição de cada modificador avaliado, ou seja, aquela que apresentou a maior eficiência de corrente para

a eletrogeração de peróxido de hidrogênio. Assim, o desempenho desses catalisadores é ilustrado na Tabela 4.8.

Tabela 4. 8 – Análise quantitativa da eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 e do número total de elétrons transferidos durante a RRO para o carbono Printex 6L, antes e após o tratamento térmico, assim como para o óxido de grafeno reduzido e para os catalisadores Ta_2O_5/C (5,0% (m/m) Ta/C), MoO_3/C (10,0% (m/m) Mo/C), Nb_2O_5/C (5,0% (m/m) Nb/C), ZrO_2/C (5,0% (m/m) Zr/C), Nb_2O_5-rGO (5,0% (m/m) Nb/GO) e ZrO_2-rGO (1,0% (m/m) Zr/GO).

	Carbono Printex 6L	Carbono Tratado	Ta_2O_5/C	MoO_3/C	Nb_2O_5/C	ZrO_2/C
$I(H_2O_2)\%$*	65,3	76,5	83,2	86,9	87,1	84,2

	Carbono Printex 6L	rGO	Nb_2O_5-rGO	ZrO_2-rGO
$I(H_2O_2)\%$*	65,3	73,7	85,3	88,5
$I(H_2O_2)\%$**	63,4	72,9	74,9	83,1

* Solução eletrólito ácida: K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (pH = 2)

** Solução eletrólito alcalina: NaOH 0,1 mol L^{-1}

Fonte: Autoria própria.

Como observado nessa tabela, o óxido de grafeno reduzido apresentou maior atividade catalítica para a reação de redução do oxigênio a H_2O_2 comparado ao carbono Printex 6L. Entretanto, após o tratamento térmico do Printex 6L, a atividade para a eletrogeração do H_2O_2 desse substrato foi superior à apresentada pelo rGO, em solução ácida. Porém, o rGO revelou menor valor de potencial de meia-onda para a RRO do que o apresentado pelo carbono Printex 6L, tanto antes quanto após o tratamento térmico, o que implica em menor consumo energético para a eletrogeração de H_2O_2 .

A partir dos resultados obtidos no estudo da atividade para a RRO em carbono Printex 6L modificado com diferentes óxidos metálicos, o Nb_2O_5 e o ZrO_2 foram selecionados como modificadores a serem estudados em rGO. Neste contexto, o ZrO_2 incorporado ao rGO (1,0% (m/m) Zr/rGO) apresentou maior atividade para a RRO comparado ao catalisador ZrO_2/C (5,0% (m/m) Zr/C). Entretanto, a modificação do rGO com Nb_2O_5 (5,0% (m/m) Nb/rGO) resultou em uma diminuição da atividade catalítica para essa reação comparada ao catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ (5,0% (m/m) Nb/C).

Essa diferença pode ser atribuída aos diferentes métodos de síntese utilizados para o preparo dos catalisadores em carbono Printex 6L e em óxido de grafeno reduzido. O método hidrotérmico, consiste em um sistema fechado, logo assegura maior controle da concentração das nanopartículas sobre o substrato (rGO) do que o método dos precursores poliméricos (carbono Printex 6L).

Como reportado por Assumpção et al.¹⁹, a menor concentração de modificador inorgânico presente na matriz condutora de carbono favorece a transferência de dois elétrons para a RRO, enquanto uma maior concentração tende a favorecer a RRO via quatro elétrons, ou seja, produção de H_2O . Logo, a síntese do catalisador Nb_2O_5 -rGO com uma concentração de Nb inferior a 5,0% m/m pode revelar um eletrocatalisador mais eficiente para a eletrogeração de H_2O_2 comparado ao $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$. Esse comportamento foi confirmado para o catalisador ZrO_2 -rGO, uma vez que o ZrO_2/C mais efetivo para a produção de H_2O_2 possui uma composição mássica de 5,0%, enquanto que, o ZrO_2 -rGO mais efetivo possui uma composição mássica de 1,0%.

Considerando a solução eletrólito alcalina, o óxido de grafeno reduzido mostrou novamente maior eletrogeração de H_2O_2 comparado ao carbono Printex 6L. Adicionalmente, a presença de nanopartículas de Nb_2O_5 ou ZrO_2 sobre o rGO intensificou a atividade para a produção do H_2O_2 .

A redução do oxigênio pode proceder quantitativamente pelo mecanismo peróxido de hidrogênio em grande número de superfícies eletródicas. Além dos fatores discutidos nas seções 4.1.6 e 4.3.4, tais como o mecanismo químico-eletoquímico e a presença de grupos funcionais oxigenados sobre o catalisador, a RRO pode estar relacionada com a fraca força de adsorção do oxigênio ao metal devido ao baixo centro de energia da banda ou a baixa densidade de estados eletrônicos ocupados no eletrocatalisador, próximo ao nível de Fermi^{68, 144, 145}. Essa fraca adsorção dificulta a quebra da ligação O-O, resultando na formação de

peróxido de hidrogênio como produto final da reação, conforme descrito no modelo de Pauling (seção 1.2).

5 – CONCLUSÕES

A curva de polarização no estado estacionário para o carbono Printex 6L apresentou comportamento similar ao perfil reportado por muitos autores, no qual as correntes no eletrodo de disco foram governadas sucessivamente pelo controle cinético, misto e difusional. Adicionalmente, o carbono Printex 6L é descrito na literatura como catalisador para a reação de redução do oxigênio em um mecanismo envolvendo majoritariamente a transferência de dois elétrons, o que foi confirmado pela técnica do eletrodo de disco-anel rotatório. Na qual, a voltametria de varredura linear mostrou significativos valores de correntes no eletrodo de anel, confirmando a redução do oxigênio a H_2O_2 para esse substrato.

O tratamento térmico do carbono Printex 6L elevou a atividade para a eletrogeração de H_2O_2 . De acordo com as análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, a maior atividade catalítica para a RRO do carbono tratado termicamente pode ser atribuída ao aumento da concentração de grupos funcionais oxigenados sobre a superfície do mesmo, no qual o excesso desses grupos, tais como $\text{C}=\text{O}$ ou $\text{O}-\text{C}=\text{O}$, atuam como sítios eletroativos favorecendo a transferência de elétrons para a redução do oxigênio sobre o catalisador.

Ademais, o carbono Printex 6L foi modificado com partículas inorgânicas pelo método dos precursores poliméricos. Os materiais formados $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{C}$, MoO_3/C , $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ e ZrO_2/C apresentaram maiores valores de corrente no anel comparado ao carbono Printex 6L não modificado indicando maior eletrogeração de H_2O_2 na presença do óxido metálico. Dentre esses, os catalisadores que apresentaram a maior eficiência de corrente para a eletrogeração do peróxido de hidrogênio (% H_2O_2) foram: $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{C} < \text{ZrO}_2/\text{C} < \text{MoO}_3/\text{C} < \text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$. Além disso, todos os catalisadores, exceto o MoO_3/C , deslocaram o potencial de meia-onda para a RRO para valores menos negativos de potencial comparado ao potencial de meia-onda para o carbono não modificado, o que implica em menor consumo energético para a eletrogeração de H_2O_2 . Notoriamente, o catalisador ZrO_2/C apresentou esse comportamento mais acentuado (~ 137 mV) sendo, portanto, o catalisador mais eficaz referente ao menor custo energético para essa reação.

O estudo comparativo entre três substratos de carbono para a reação de redução do oxigênio revelou que o óxido de grafeno reduzido apresentou maior atividade para a RRO comparado ao óxido de grafeno e ao carbono Printex 6L, tanto em eletrólito ácido quanto em eletrólito alcalino. A maior atividade eletrocatalítica do rGO pode ser atribuída à fração de grupos oxigenados presente na superfície do grafeno: 47,6% para o rGO versus 33,6% para o

carbono Printex 6L. Nesse contexto, a presença de grupos funcionais oxigenados associada às propriedades únicas do grafeno promovem a transferência de elétrons logo, aumentam a taxa de reação para a redução do oxigênio.

Por conseguinte, avaliou-se a incorporação do óxido de nióbio e do óxido de zircônio, previamente analisados em carbono Printex 6L, ao óxido de grafeno reduzido frente à RRO. A síntese do rGO modificado foi realizada pelo método hidrotermal, no qual a redução do óxido de grafeno e a produção in situ do óxido catalítico ocorreu simultaneamente.

Os materiais formados, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-rGO}$ e $\text{ZrO}_2\text{-rGO}$, revelaram alta atividade catalítica para a redução do oxigênio a H_2O_2 . A maior eletrogeração de H_2O_2 foi observada na presença do óxido de zircônio. Adicionalmente, o catalisador $\text{ZrO}_2\text{-rGO}$ apresentou menor potencial de meia-onda para a RRO do que o potencial de meia-onda apresentado para o rGO, possibilitando a eletrogeração de H_2O_2 com menor consumo energético.

A presença das nanopartículas catalíticas sobre a matriz condutora de carbono amorfo intensificou a atividade para a eletrogeração do H_2O_2 , tanto em carbono Printex 6L quanto em óxido de grafeno reduzido, indicando o efeito sinérgico entre o substrato de carbono e as nanopartículas de óxido metálico.

Os óxidos avaliados nesse estudos, Ta_2O_5 , MoO_3 , Nb_2O_5 e ZrO_2 , possuem características ácidas, assim, podem aumentar a acidez da superfície do catalisador proporcionando maior hidrofiliabilidade e maior atividade para a redução do oxigênio a H_2O_2 . Consequentemente, o oxigênio adsorve sobre a superfície do catalisador $\text{M}_x\text{O}_y/\text{C}$ e $\text{M}_x\text{O}_y\text{-rGO}$ preferencialmente pelo modelo de Pauling, no qual não há ruptura da ligação O–O gerando H_2O_2 como produto final.

A alta atividade catalítica para os materiais sintetizados pode, ainda, estar relacionado ao mecanismo eletroquímico/químico para a RRO na presença do óxido metálico e ao pequeno tamanho médio de partícula desses materiais sobre o substrato de carbono proporcionando grande área superficial para a adsorção de espécies oxigenadas aumentando, assim, a cinética de transferência de elétrons.

Portanto, todos os catalisadores estudados revelaram-se promissores a serem utilizados na confecção de eletrodos de difusão gasosa modificados e posterior aplicação em processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes orgânicos. Dentre esses, se destaca o $\text{ZrO}_2\text{-rGO}$, o qual apresentou uma eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 igual a 88,5% enquanto o óxido de grafeno reduzido e o carbono Printex 6L apresentaram 73,7% e 65,3%,

respectivamente. Além disso, o $\text{ZrO}_2\text{-rGO}$ possui menor sobrepotencial para a RRO comparado a esses substratos.

6 – PERSPECTIVAS FUTURAS

Na continuidade deste estudo é proposto desenvolver eletrodos de difusão gasosa utilizando como matriz condutora carbono Printex 6L e grafeno, ambos substratos nanoestruturado com óxido metálico (Nb_2O_5 , MoO_3 , Ta_2O_5 ou ZrO_2).

Inicialmente, sugere-se quantificar o H_2O_2 eletrogerado *in situ* e determinar o consumo energético para esta reação, de tal forma a determinar o melhor material catalítico considerando a eletrogeração de H_2O_2 versus consumo energético.

Posteriormente, aplicar o eletrodo de difusão gasosa nanoestruturado, previamente selecionado, em processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes orgânicos e monitorar as propriedades catalíticas do eletrodo frente aos produtos de oxidação.

Adicionalmente, recomenda-se identificar os possíveis intermediários formados durante a degradação destes compostos, visando estabelecer a rota de oxidação dos mesmos e garantir total segurança ao final do tratamento, evitando a formação de subprodutos mais tóxicos do que o efluente inicial.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] QU, L.; LIU, Y.; BAEK, J. B.; DAI, L. Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells. **ACS Nano**, v. 4, n. 3, p. 1321-1326, 2010.
- [2] YU, L.; PAN, X.; CAO, X.; HU, P.; BAO, X. Oxygen reduction reaction mechanism on nitrogen-doped graphene: A density functional theory study. **Journal of Catalysis**, v. 282, n. 1, p. 183-190, 2011.
- [3] MARKOVIC, N. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts. **Surface Science Reports**, v. 45, n. 4-6, p. 117-229, 2002.
- [4] COLÓN-MERCADO, H. R.; POPOV, B. N. Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 155, n. 2, p. 253-263, 2006.
- [5] PEREZ, J.; GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A. Oxygen electrocatalysis on thin porous coating rotating platinum electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 8-9, p. 1329-1339, 1998.
- [6] PAULUS, U. A.; SCHMIDT, T. J.; GASTEIGER, H. A.; BEHM, R. J. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: A thin-film rotating ring-disk electrode study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 495, n. 2, p. 134-145, 2001.
- [7] PAULUS, U. A.; WOKAUN, A.; SCHERER, G. G.; SCHIMIDT, T. J.; STAMENKOVIC, V.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N. Oxygen reduction on high surface area Pt-based alloy catalysts in comparison to well defined smooth bulk alloy electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 22-23, p. 3787-3798, 2002.
- [8] ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; SOUZA, R. F. B. D.; RASCIO, D. C.; SILVA, J. C. M.; CALEGARO, M. L.; GAUBEUR, I.; PAIXÃO, T. R. L. C.; HAMMER, P.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. A comparative study of the electrogeneration of hydrogen peroxide using Vulcan and Printex carbon supports. **Carbon**, v. 49, p. 1842-2851, 2011.
- [9] ASSUMPCAO, M. H. M. T.; MORAES, A.; DE SOUZA, R. F. B.; CALEGARO, M. L.; LANZA, M. R. V.; LEITE, E. R.; CORDEIRO, M. A. L.; HAMMER, P.; SANTOS, M. C. Influence of the preparation method and the support on H₂O₂ electrogeneration using cerium oxide nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 111, p. 339-343, 2013.
- [10] BARROS, W. R. P.; REIS, R. M.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V. Electrogenation of hydrogen peroxide in acidic medium using gas diffusion electrodes modified with cobalt (II) phthalocyanine. **Electrochimica Acta**, v. 104, p. 12-18, 2013.
- [11] GIOMO, M.; BUSO, A.; FIER, P.; SANDONÀ, G.; BOYE, B.; FARNIA, G. A small-scale pilot plant using an oxygen-reducing gas-diffusion electrode for hydrogen peroxide electrosynthesis. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 2, p. 808-815, 2008.

- [12] MORAES, A.; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; PAPAI, R.; GAUBEUR, I.; ROCHA, R. S.; REIS, R. M.; CALEGARO, M. L.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. Use of a vanadium nanostructured material for hydrogen peroxide electrogeneration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 719, n., p. 127-132, 2014.
- [13] REIS, R. M.; VALIM, R. B.; ROCHA, R. S.; LIMA, A. S.; CASTRO, P. S.; BERTOTTI, M.; LANZA, M. R. V. The use of copper and cobalt phthalocyanines as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in acid medium. **Electrochimica Acta**, v. 139, p. 1-6, 2014.
- [14] SAHA, M. S.; DENGGERILE, A.; NISHIKI, Y.; FURUTA, T.; OHSAKA, T. Synthesis of peroxyacetic acid using in situ electrogenerated hydrogen peroxide on gas diffusion electrode. **Electrochemistry Communications**, v. 5, n. 6, p. 445-448, 2003.
- [15] SILVA, F. L.; REIS, R. M.; BARROS, W. R. P.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V. Electrogeneration of hydrogen peroxide in gas diffusion electrodes: Application of iron (II) phthalocyanine as a modifier of carbon black. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 722-723, p. 32-37, 2014.
- [16] VALIM, R. B.; REIS, R. M.; CASTRO, P. S.; LIMA, A. S.; ROCHA, R. S.; BERTOTTI, M.; LANZA, M. R. V. Electrogeneration of hydrogen peroxide in gas diffusion electrodes modified with tert -butyl-anthraquinone on carbon black support. **Carbon**, v. 61, p. 236-244, 2013.
- [17] PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Electrochemical generation of H₂O₂ in low ionic strength media on gas diffusion cathode fed with air. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 2, p. 876-878, 2008.
- [18] ALVEREZ-GALLEGOS, A.; PLETCHER, D. The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part 2: The removal of phenols and related compounds from aqueous effluents. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 14, p. 2483-2492, 1999.
- [19] ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; DE SOUZA, R. F. B.; REIS, R. M.; ROCHA, R. S.; STETER, J. R.; HAMMER, P.; GAUBEUR, I.; CALEGARO, M. L.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. Low tungsten content of nanostructured material supported on carbon for the degradation of phenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142-143, p. 479-486, 2013.
- [20] ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; MORAES, A.; DE SOUZA, R. F. B.; REIS, R. M.; ROCHA, R. S.; GAUBEUR, I.; CALEGARO, M. L.; HAMMER, P.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. Degradation of dipyrone via advanced oxidation processes using a cerium nanostructured electrocatalyst material. **Applied Catalysis A: General**, v. 462-463, p. 256-261, 2013.
- [21] BARROS, W. R. P.; FRANCO, P. C.; STETER, J. R.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V. Electro-Fenton degradation of the food dye amaranth using a gas diffusion electrode modified with cobalt (II) phthalocyanine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 722-723, p. 46-53, 2014.

- [22] SIRÉS, I.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; BRILLAS, E.; OTURAN, N.; OTURAN, M. A. Catalytic behavior of the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 72, n. 3-4, p. 382-394, 2007.
- [23] SIRÉS, I.; OTURAN, N.; OTURAN, M. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; GARRIDO, J. A.; BRILLAS, E. Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 17, p. 5493-5503, 2007.
- [24] BARROS, W. R. P.; BORGES, M. P.; REIS, R. M.; ROCHA, R. S.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, M. R. V. Degradation of dipyrone by the electro-fenton process in an electrochemical flow reactor with a modified gas diffusion electrode. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v.25, n. 9, p. 1-8, 2014.
- [25] NAN, M.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology : A review. **Water Research**, v. 44, n. 2997-3027, 2010.
- [26] BUXTON, G. V.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B.; TSANG, W. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part 3: Propane. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 17, n. 2, p. 513-513, 1988.
- [27] DOGONADZE, R. Kinetics and catalysis: Kinetics of heterogeneous chemical reactions in solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 103, n. 2, p. 299-300, 1979.
- [28] STANBURY, D. M. Reduction potentials involving inorganic free radicals in aqueous solution. **Advances in Inorganic Chemistry**, v. 33, n. C, p. 69-138, 1989.
- [29] ALVAREZ-GALLEGOS, A.; PLETCHER, D. The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell, Part 1. The electrosynthesis of hydrogen peroxide in aqueous acidic solutions. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 5, p. 853-861, 1998.
- [30] BRILLAS, E.; BATISTA, R. M.; LLOSA, E.; CASADO, J. Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline for wastewater treatment using a carbon-PTFE O₂-Fed cathode. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 142, n. 6, p. 1733-1741, 1995.
- [31] BRILLAS, E.; MUR, E.; CASADO, J. Iron (II) catalysis of the mineralization of aniline using a carbon-PTFE O₂-Fed Cathode. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 143, n. 3, p. L49-L53, 1996.
- [32] DE LEON, C. P.; PLETCHER, D. Removal of formaldehyde from aqueous solutions via oxygen reduction using a reticulated vitreous carbon cathode cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, n. 4, p. 307-314, 1995.
- [33] OLOMAN, C. **Electrochemical Processing for the Pulp and Paper Industry**. Romsey: Electrochemical Consultancy, 1996. 244p.

- [34] SLJUKIC, B.; BANKS, C. E.; MENTUS, S.; COMPTON, R. G. Modification of carbon electrodes for oxygen reduction and hydrogen peroxide formation: The search for stable and efficient sonoelectrocatalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 6, n. 5, p. 992-992, 2004.
- [35] RABINOVICH, L.; GLEZER, V.; WU, Z.; LEV, O. Naphthoquinone-silicate based gas electrodes: Chemical-electrochemical mode of operation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 504, n. 2, p. 146-159, 2001.
- [36] VAIK, K.; SCHIFFRIN, D. J.; TAMMEVESKI, K. Electrochemical reduction of oxygen on anodically pre-treated and chemically grafted glassy carbon electrodes in alkaline solutions. **Electrochemistry Communications**, v. 6, n. 1, p. 1-5, 2004.
- [37] SARAPUU, A.; VAIK, K.; SCHIFFRIN, D. J.; TAMMEVESKI, K. Electrochemical reduction of oxygen on anthraquinone-modified glassy carbon electrodes in alkaline solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 542, n. 23-29, 2003.
- [38] ANTONIN, V. S.; ASSUMPCAO, M. H. M. T.; SILVA, J. C. M.; PARREIRA, L. S.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. Synthesis and characterization of nanostructured electrocatalysts based on nickel and tin for hydrogen peroxide electrogeneration. **Electrochimica Acta**, v. 109, p. 245-251, 2013.
- [39] ASSUMPCAO, M. H. M. T.; RASCIO, D. C.; LADEIA, J. P. B.; DE SOUZA, R. F. B.; NETO, E. T.; CALEGARO, M. L.; OLIVEIRA, R. T. S.; GAUBEUR, I.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. Comparative Study of Different Methods for the Preparation of Co_xO_y/C for the Electrosynthesis of Hydrogen Peroxide. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 6, n. 5, p. 1586-1596, 2011.
- [40] BARROS, W. R. P.; WEI, Q.; ZHANG, G.; SUN, S.; LANZA, M. R. V.; TAVARES, A. C. Oxygen reduction to hydrogen peroxide on Fe₃O₄ nanoparticles supported on Printex carbon and Graphene. **Electrochimica Acta**, v. 162, p. 263-270, 2015.
- [41] ZHOU, L.; HU, Z.; ZHANG, C.; BI, Z.; JIN, T.; ZHOU, M. Electrogeneration of hydrogen peroxide for electro-Fenton system by oxygen reduction using chemically modified graphite felt cathode. **Separation and Purification Technology**, v. 111, p. 131-136, 2013.
- [42] ZHOU, L.; ZHOU, M.; HU, Z.; BI, Z.; SERRANO, K. G. Chemically modified graphite felt as an efficient cathode in electro-Fenton for p-nitrophenol degradation. **Electrochimica Acta**, v. 140, p. 376-383, 2014.
- [43] ZHAO, F.; LIU, L.; YANG, F.; REN, N. E-Fenton degradation of MB during filtration with Gr/PPy modified membrane cathode. **Chemical Engineering Journal**, v. 230, p. 491-498, 2013.
- [44] WU, J.; ZHANG, D.; WANG, Y.; WAN, Y.; HOU, B. Catalytic activity of graphene-cobalt hydroxide composite for oxygen reduction reaction in alkaline media. **Journal of Power Sources**, v. 198, p. 122-126, 2012.

- [45] ZHANG, G.; YANG, F.; GAO, M.; FANG, X.; LIU, L. Electro-Fenton degradation of azo dye using polypyrrole/anthraquinonedisulphonate composite film modified graphite cathode in acidic aqueous solutions. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 16, p. 5155-5161, 2008.
- [46] ZHANG, G.; YANG, F.; GAO, M.; LIU, L. Electrocatalytic behavior of the bare and the anthraquinonedisulfonate/ polypyrrole composite film modified graphite cathodes in the electro-fenton system. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 24, p. 8957-8962, 2008.
- [47] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.
- [48] KANGHYUN, K.; HYUNG, J. P.; WOO, B. C.; KOOK, J. K.; GYU, T. K.; WAN, S. Y. Electric property evolution of structurally defected multilayer grapheme. **Nano Letters**, v. 8, n. 10, p. 3092-3096, 2008.
- [49] LEE, C.; WEI, X.; KYSTAR, J. W.; HONE, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **Science**, v. 321, n. 5887, p. 385-388, 2008.
- [50] WU, Z.-S.; YANG, S.; SUN, Y.; PARVEZ, K.; FENG, X. 3D Nitrogen-doped graphene aerogel-supported Fe₃O₄ nanoparticles as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, p. 9082-9085, 2012.
- [51] LIANG, R.; DENG, M.; CUI, S.; CHEN, H.; QIU, J. Direct electrochemistry and electrocatalysis of myoglobin immobilized on zirconia/multi-walled carbon nanotube nanocomposite. **Materials Research Bulletin**, v. 45, n. 12, p. 1855-1860, 2010.
- [52] KAMAT, P. V. Graphene-based nanoarchitectures. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional carbon support. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 2, p. 520-527, 2010.
- [53] WU, J.; WANG, Y.; ZHANG, D.; HOU, B. Studies on the electrochemical reduction of oxygen catalyzed by reduced graphene sheets in neutral media. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 3, p. 1141-1144, 2011.
- [54] LIANG, Y.; LI, Y.; WANG, H.; ZHOU, J.; WANG, J.; REGIER, T.; DAI, H. Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction. **Nature Materials**, v. 10, n. 10, p. 780-786, 2011.
- [55] QIAN, Y.; LU, S.; GAO, F. Synthesis of manganese dioxide/reduced graphene oxide composites with excellent electrocatalytic activity toward reduction of oxygen. **Materials Letters**, v. 65, n. 1, p. 56-58, 2011.

- [56] RAO, C. V.; REDDY, A. L. M.; ISHIKAWA, Y.; AJAYAN, P. M. Synthesis and electrocatalytic oxygen reduction activity of graphene-supported Pt₃Co and Pt₃Cr alloy nanoparticles. **Carbon**, v. 49, n. 3, p. 931-936, 2011.
- [57] FEI, H.; YE, R.; YE, G.; GONG, Y.; PENG, Z.; FAN, X.; SAMUEL, E. L. G.; AJAYAN, P. M.; TOUR, J. M. Boron- and nitrogen-doped graphene quantum dots / graphene hybrid nanoplatelets as efficient electrocatalysts for oxygen reduction. **American Chemical Society**, v.8, n. 10, p. 10837-10843, 2014.
- [58] HU, Y.; JIN, J.; WU, P.; ZHANG, H.; CAI, C. Graphene-gold nanostructure composites fabricated by electrodeposition and their electrocatalytic activity toward the oxygen reduction and glucose oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 491-500, 2010.
- [59] ZHANG, Y.; MO, G.; LI, X.; YE, J. Iron tetrasulfophtalocyanine functionalized graphene as a platinum-free cathodic catalyst for efficient oxygen reduction in microbial fuel cells. **Jornal of Power Sources**, v. 197, n., p. 93-96, 2012.
- [60] SEO, M. H.; CHOI, S. M.; KIM, H. J.; KIM, W. B. The graphene-supported Pd and Pt catalysts for highly active oxygen reduction reaction in an alkaline condition. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n., p. 182-185, 2011.
- [61] ZHOU, Y.; ZHANG, G.; CHEN, J.; YUAN, G. E.; XU, L.; LIU, L.; YANG, F. A facile two-step electroreductive synthesis of anthraquinone/graphene nanocomposites as efficient electrocatalyst for O₂ reduction in neutral medium. **Electrochemistry Communications**, v. 22, n., p. 69-72, 2012.
- [62] TANABE, K. Application of niobium oxides as catalysts. **Catalysis Today**, v. 8, n. 1, p. 1-11, 1990.
- [63] YADAV, G. D.; NAIR, J. J. Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 33, n. 1-3, p. 1-48, 1999.
- [64] YEAGER, E. Electrocatalysts for O₂ reduction. **Electrochimica Acta**, v. 29, n. 11, p. 1527-1537, 1984.
- [65] WROBLOWA, H. S.; YEN CHI, P.; RAZUMNEY, G. Electroreduction of oxygen. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 69, n. 2, p. 195-201, 1976.
- [66] MARKOVIC, N. M.; SCHMIDT, T. J.; STAMENKOVIC, V.; ROSS, P. N. Oxygen reduction reaction on Pt and Pt bimetallic surfaces: a selective review. **Fuel Cells**, v. 1, n. 2, p. 105-116, 2001.
- [67] CONWAY, B. E.; BOCKRIS, J. O. M.; YEAGER, E.; KHAM, S. U. M.; WHITE, R. E. **Comprehensive treatise of electrochemistry**. New York: Springer, 1983. 978p.

- [68] KITCHIN, J. R.; NØRSKOV, J. K.; BARTEAU, M. A.; CHEN, J. G. Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt(111) by subsurface 3d transition metals. **Journal of Chemical Physics**, v. 120, n. 21, p. 10240-10246, 2004.
- [69] NØRSKOV, J. K.; ROSSMEISL, J.; LOGADOTTIR, A.; LINDQVIST, L.; KITCHIN, J. R.; BLIGAARD, T.; JÓNSSON, H. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 46, p. 17886-17892, 2004.
- [70] FORTI, J. C.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. Electrochemical synthesis of hydrogen peroxide on oxygen-fed graphite/PTFE electrodes modified by 2-ethylanthraquinone. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 601, n. 1-2, p. 63-67, 2007.
- [71] XU, F.; SONG, T.; XU, Y.; CHEN, Y.; ZHU, S.; SHEN, S. A new cathode using CeO₂/MWNT for hydrogen peroxide synthesis through a fuel cell. **Journal of Rare Earths**, v. 27, n. 1, p. 128-133, 2009.
- [72] NGUYEN-CONG, H.; DE LA GARZA GUADARRAMA, V.; GAUTIER, J. L.; CHARTIER, P. Oxygen reduction on Ni_xCo_{3-x}O₄ spinel particles/polypyrrole composite electrodes: Hydrogen peroxide formation. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 17, p. 2389-2395, 2003.
- [73] TAMMEVESKI, K.; KONTTURI, K.; NICHOLS, R. J.; POTTER, R. J.; SCHIFFRIN, D. J. Surface redox catalysis for O₂ reduction on quinone-modified glassy carbon electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 515, n. 1-2, p. 101-112, 2001.
- [74] XU, J.; HUANG, W.; MCCREERY, R. L. Isotope and surface preparation effects on alkaline dioxygen reduction at carbon electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 410, n. 2, p. 235-242, 1996.
- [75] MARCOTTE, S.; VILLERS, D.; GUILLET, N.; ROUE, L.; DODELET, J. P. Electroreduction of oxygen on Co-based catalysts: determination of the parameters affecting the two-electron transfer reaction in an acid medium. **Electrochimica Acta**, v. 50, n., p. 179-188, 2004.
- [76] NEVSKAIA, D. M.; SANTIANES, A.; MUÑOZ, V.; GUERRERO-RUIZ, A. Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: An adsorption and kinetic study. **Carbon**, v. 37, n. 7, p. 1065-1074, 1999.
- [77] PASTRANA-MARTINEZ, L. M.; MORALES-TORRES, S.; GOMES, H. T.; SILVA, A. M. T. Nanotubos e Grafeno: Os primos mais jovens da família do carbono. **Química**, v. 128, n., p. 21-27, 2013.
- [78] ZHOU, M.; ZHAI, Y.; DONG, S. Electrochemical sensing and biosensing platform based on chemically reduced graphene oxide supporting information (SI). **American Chemical Society**, v. 81, n. 14, p. 5603-5613, 2009.

- [79] KIM, Y.-R.; BONG, S.; KANG, Y.-J.; YANG, Y.; MAHAJAN, R. K.; KIM, J. S.; KIM, H. Electrochemical detection of dopamine in the presence of ascorbic acid using graphene modified electrodes. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 25, n. 10, p. 2366-2369, 2010.
- [80] VIVEKCHAND, S.; ROUT, C.; SUBRAHMANYAM, K.; GOVINDARAJ, A.; RAO, C. Graphene-based electrochemical supercapacitors. **Journal of Chemical Science**, v. 120, n. 1, p. 9-13, 2008.
- [81] LI, F.; SONG, J.; YANG, H.; GAN, S.; ZHANG, Q.; HAN, D.; IVASKA, A.; NIU, L. One-step synthesis of graphene/SnO₂ nanocomposites and its application in electrochemical supercapacitors. **Nanotechnology**, v. 20, n. 45, p. 455602-455602, 2009.
- [82] GUO, P.; SONG, H.; CHEN, X. Electrochemical performance of graphene nanosheets as anode material for lithium-ion batteries. **Electrochemistry Communications**, v. 11, n. 6, p. 1320-1324, 2009.
- [83] WANG, C.; LI, D.; TOO, C. O.; WALLACE, G. G. Electrochemical properties of graphene paper electrodes used in lithium batteries. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 13, p. 2604-2606, 2009.
- [84] YIN, Z.; WU, S.; ZHOU, X.; HUANG, X.; ZHANG, Q.; BOEY, F.; ZHANG, H. Electrochemical deposition of ZnO nanorods on transparent reduced graphene oxide electrodes for hybrid solar cells. **Small**, v. 6, n. 2, p. 307-312, 2010.
- [85] WANG, Y.; WAN, Y.; ZHANG, D. Reduced graphene sheets modified glassy carbon electrode for electrocatalytic oxidation of hydrazine in alkaline media. **Electrochemistry Communications**, v. 12, n. 2, p. 187-190, 2010.
- [86] BONG, S.; KIM, Y. R.; KIM, I.; WOO, S.; UHM, S.; LEE, J.; KIM, H. Graphene supported electrocatalysts for methanol oxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 12, n. 1, p. 129-131, 2010.
- [87] ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; MORAES, A.; DE SOUZA, R. F. B.; GAUBEUR, I.; OLIVEIRA, R. T. S.; ANTONIN, V. S.; MALPASS, G. R. P.; ROCHA, R. S.; CALEGARO, M. L.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. Low content cerium oxide nanoparticles on carbon for hydrogen peroxide electrosynthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 411-412, p. 1-6, 2012.
- [88] CAMPOS, M.; SIRIWATCHARAPIBOON, W.; POTTER, R. J.; HORSWELL, S. L. Selectivity of cobalt-based catalysts towards hydrogen peroxide formation during the reduction of oxygen. **Catalysis Today**, v. 202, n. 1, p. 135-143, 2013.
- [89] FENG, Y.; HE, T.; ALONSO-VANTE, N. Oxygen reduction reaction on carbon-supported CoSe₂ nanoparticles in an acidic medium. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 22, p. 5252-5256, 2009.

- [90] REIS, R. M. **Estudos eletroquímicos da reação de redução de oxigênio utilizando catalisadores a base de carbono contendo ftalocianinas metálicas**. 2013. 95f. Tese (doutorado em Química Analítica e inorgânica)- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.
- [91] WANG, A.; BONAKDARPOUR, A.; WILKINSON, D. P.; GYENGÉ, E. Novel organic redox catalyst for the electroreduction of oxygen to hydrogen peroxide. **Electrochimica Acta**, v. 66, n., p. 222-229, 2012.
- [92] ZHOU, Y.; ZHANG, G.; CHEN, J.; YUAN, G. E.; XU, L.; LIU, L.; YANG, F. A facile two-step electroreductive synthesis of anthraquinone/graphene nanocomposites as efficient electrocatalyst for O₂ reduction in neutral medium. **Electrochemistry Communications**, v. 22, n. 1, p. 69-72, 2012.
- [93] WU, Z.-S.; YANG, S.; SUN, Y.; PARVEZ, K.; FENG, X.; MÜLLEN, K. 3D nitrogen-doped graphene aerogel-supported Fe₃O₄ nanoparticles as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 22, p. 9082-9085, 2012.
- [94] WU, J.; ZHANG, D.; WANG, Y.; WAN, Y. Manganese oxide-graphene composite as an efficient catalyst for 4-electron reduction of oxygen in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 75, n., p. 305-310, 2012.
- [95] SHAO, Y.; ZHANG, S.; WANG, C.; NIE, Z.; LIU, J.; WANG, Y.; LIN, Y. Highly durable graphene nanoplatelets supported Pt nanocatalysts for oxygen reduction. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 15, p. 4600-4605, 2010.
- [96] ANTOLINI, E. Graphene as a new carbon support for low-temperature fuel cell catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 123-124, p. 52-68, 2012.
- [97] WU, H.; WEXLER, D.; LIU, H. Durability investigation of graphene-supported Pt nanocatalysts for PEM fuel cells. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 15, n. 5, p. 1057-1062, 2011.
- [98] XIN, Y.; LIU, J. G.; ZHOU, Y.; LIU, W.; GAO, J.; XIE, Y.; YIN, Y.; ZOU, Z. Preparation and characterization of Pt supported on graphene with enhanced electrocatalytic activity in fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 3, p. 1012-1018, 2011.
- [99] PARK, S.; SHAO, Y.; WAN, H.; RIEKE, P. C.; VISWANATHAN, V. V.; TOWNE, S. A.; SARAF, L. V.; LIU, J.; LIN, Y.; WANG, Y. Design of graphene sheets-supported Pt catalyst layer in PEM fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 3, p. 258-261, 2011.
- [100] YUN, Y. S.; KIM, D.; TAK, Y.; JIN, H.-J. Porous graphene/carbon nanotube composite cathode for proton exchange membrane fuel cell. **Synthetic Metals**, v. 161, n. 21-22, p. 2460-2465, 2011.
- [101] SATO, J.; HIGURASHI, K.; FUKUDA, K.; SUGIMOTO, W. Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt/Graphene Composites with Various Graphene Size. **Electrochemistry**, v. 79, n. 5, p. 337-339, 2011.

- [102] PECHINI, M. P.; ADAMS, N. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US patent 3330697, 11 jul. 1967.
- [103] WANG, G.; SHEN, X.; WANG, B.; YAO, J.; PARK, J. Synthesis and characterisation of hydrophilic and organophilic graphene nanosheets. **Carbon**, v. 47, n. 5, p. 1359-1364, 2009.
- [104] CHEN, Y.; SONG, B.; TANG, X.; LU, L.; XUE, J. One-step synthesis of hollow porous Fe₃O₄ beads–reduced graphene oxide composites with superior battery performance. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 34, p. 17656-17656, 2012.
- [105] WAGNER, C. D.; MUILENBERG, G. E. **Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy**. Eden Prairie: Physical Electronics, 1979. 137p.
- [106] UCHIDA MAKOTO, F. Y. S. Y. O. H. O. A. Improved preparation process of very-low-platinum-loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 145, n. 11, p. 3708-3713, 1998.
- [107] KUMAR, G. S.; RAJA, M.; PARTHASARATHY, S. High performance electrodes with very low platinum loading for polymer electrolyte fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 3, p. 285-290, 1995.
- [108] WATANABE, M.; SEI, H.; STONEHART, P. The influence of platinum crystallite size on the electroreduction of oxygen. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 261, n. 2, p. 375-387, 1989.
- [109] KINOSHITA, K. Particle size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 137, n. 3, p. 845-848, 1990.
- [110] TAMIZHMANI, G; DODELET J. P.; GUAY D. Crystallite Size effects of carbon-supported platinum on oxygen reduction in liquid acids. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 143, n. 1, p. 18-23, 1996.
- [111] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: Fundamentals and applications**. Hoboken: John Wiley, 2001. 833p.
- [112] POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974. 644p.
- [113] OH, T.; KIM, J. Y.; SHIN, Y.; ENGELHARD, M.; WEIL, K. S. Effects of tungsten oxide addition on the electrochemical performance of nanoscale tantalum oxide-based electrocatalysts for proton exchange membrane (PEM) fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 15, p. 6099-6103, 2011.

- [114] KIM, J. Y.; OH, T. K.; SHIN, Y.; BONNETT, J.; WEIL, K. S. A novel non-platinum group electrocatalyst for PEM fuel cell application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 7, p. 4557-4564, 2011.
- [115] MAYRHOFFER, K. J. J.; STRMCNIK, D.; BLIZANAC, B. B.; STAMENKOVIC, V.; ARENZ, M.; MARKOVIC, N. M. Measurement of oxygen reduction activities via the rotating disc electrode method: From Pt model surfaces to carbon-supported high surface area catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 7, p. 3181-3188, 2008.
- [116] JIANG, R.; DONG, S. Application of linear rotation-scan rrde theory in electrochemical measurement. **Electrochimica Acta**, v. 35, n. 9, p. 1451-1458, 1990.
- [117] YEAGER, E. Dioxygen electrocatalysis: mechanisms in relation to catalyst structure. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 38, n. 1-2, p. 5-25, 1986.
- [118] SHI, Z.; ZHANG, J.; LIU, Z. S.; WANG, H.; WILKINSON, D. P. Current status of ab initio quantum chemistry study for oxygen electroreduction on fuel cell catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 10, p. 1905-1916, 2006.
- [119] OLIVEIRA, L. C. A.; RAMALHO, T. C.; SOUZA, E. F.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, D. Q. L.; PEREIRA, M. C.; FABRIS, J. D. Catalytic properties of goethite prepared in the presence of Nb on oxidation reactions in water: Computational and experimental studies. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 83, n. 3-4, p. 169-176, 2008.
- [120] OLIVEIRA, L. C. A.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; RAMALHO, T. C.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C.; SAPAG, K. A new catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms. **Applied Catalysis A: General**, v. 316, n. 1, p. 117-124, 2007.
- [121] OLIVEIRA, L. C. A.; RAMALHO, T. C.; GONÇALVES, M.; CEREDA, F.; CARVALHO, K. T.; NAZZARRO, M. S.; SAPAG, K. Pure niobia as catalyst for the oxidation of organic contaminants: Mechanism study via ESI-MS and theoretical calculations. **Chemical Physics Letters**, v. 446, n. 1-3, p. 133-137, 2007.
- [122] NAUMKIN, A. V.; KRAUT-VASS, A.; GAARENSTROOM, S. W. NIST x-ray photoelectron spectroscopy database. NIST Standard Database 20, Version 4.1, 2013. Disponível em: <<http://srdata.nist.gov/XPS>> Acesso em: 02, fev. 2015.
- [123] CAI, Y.; LIU, H.; XU, Q.; SONG, Q.; LIU, H.; XU, L. Electrochemical behavior of zirconium in an in-situ preparing LiCl – KCl – ZrCl₄ molten salt. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, p. 4324-4334, 2015.

[124] KIM, H.; LEE, K.; WOO, S. I.; JUNG, Y. On the mechanism of enhanced oxygen reduction reaction in nitrogen-doped graphene nanoribbons. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 39, p. 17505-17505, 2011.

[125] DATKA, J.; TUREK, A. M.; JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. Acidic properties of supported niobium oxide catalysts: An infrared spectroscopy investigation. **Journal of Catalysis**, v. 135, n. 1, p. 186-199, 1992.

[126] JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. The molecular structures and reactivity of supported niobium oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 8, n. 1, p. 37-55, 1990.

[127] LEE, K. R.; LEE, K. U.; LEE, J. W.; AHN, B. T.; WOO, S. I. Electrochemical oxygen reduction on nitrogen doped graphene sheets in acid media. **Electrochemistry Communications**, v. 12, n. 8, p. 1052-1055, 2010.

[128] GAO, W.; ALEMANY, L. B.; CI, L.; AJAYAN, P. M. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. **Nature chemistry**, v. 1, n. 5, p. 403-408, 2009.

[129] ZHANG, M.; YAN, Y.; GONG, K.; MAO, L.; GUO, Z.; CHEN, Y. Electrostatic layer-by-layer assembled carbon nanotube multilayer film and its electrocatalytic activity for O₂ reduction. **Langmuir**, v. 20, n. 20, p. 8781-8785, 2004.

[130] LOBYNTSEVA, E.; KALLIO, T.; ALEXEYEV, N.; TAMMEVESKI, K.; KONTTURI, K. Electrochemical synthesis of hydrogen peroxide: Rotating disk electrode and fuel cell studies. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 25, p. 7262-7269, 2007.

[131] HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, P.; ROJAS, S.; OCÓN, P.; DE LA FUENTE, J. L. G.; TERREROS, P.; PEÑA, M. A.; GARCÍA-FIERRO, J. L. An opening route to the design of cathode materials for fuel cells based on PtCo nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 77, n. 1-2, p. 19-28, 2007.

[132] LENG, W. H.; ZHU, W. C.; NI, J.; ZHANG, Z.; ZHANG, J. Q.; CAO, C. N. Photoelectrocatalytic destruction of organics using TiO₂ as photoanode with simultaneous production of H₂O₂ at the cathode. **Applied Catalysis A: General**, v. 300, n. 1, p. 24-35, 2006.

[133] ZHOU, M.; YU, Q.; LEI, L. The preparation and characterization of a graphite-PTFE cathode system for the decolorization of C.I. Acid Red 2. **Dyes and Pigments**, v. 77, n. 1, p. 129-136, 2008.

[134] GRUEHN, R. Eine weitere neue Modifikation des niobpentoxids. **Journal of the Less Common Metals**, v. 11, n. 2, p. 119-126, 1966.

[135] NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. **Chemical reviews**, v. 99, n. 12, p. 3603-3624, 1999.

- [136] LIM, H. N.; HUANG, N. M.; CHIA, C. H.; HARRISON, I. Inorganic Nanostructures Decorated Graphene. **Advanced Topics on Growth**, v.13, p.1-26, 2013.
- [137] SARAPUU, A.; VAIK, K.; SCHIFFRIN, D. J.; TAMMEVESKI, K. Electrochemical reduction of oxygen on anthraquinone-modified glassy carbon electrodes in alkaline solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 541, p. 23-29, 2003.
- [138] WANG, H.; ROBINSON, J. T.; DIANKOV, G.; DAI, H. Nanocrystal growth on graphene with various degrees of oxidation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 10, p. 3270-3271, 2010.
- [139] MAI, Y. J.; WANG, X. L.; XIANG, J. Y.; QIAO, Y. Q.; ZHANG, D.; GU, C. D.; TU, J. P. CuO/graphene composite as anode materials for lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 5, p. 2306-2311, 2011.
- [140] STEINER, S. A.; BAUMANN, T. F.; BAYER, B. C.; BLUME, R.; WORSLEY, M. A.; MOBERLYCHAN, W. J.; SHAW, E. L.; SCHLÖGL, R.; HART, A. J.; HOFMANN, S.; WARDLE, B. L. Nanoscale zirconia as a nonmetallic catalyst for graphitization of carbon and growth of single- and multiwall carbon nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 34, p. 12144-12154, 2009.
- [141] WON, Y. S.; KIM, Y. S.; VARANASI, V. G.; KRYLIOUK, O.; ANDERSON, T. J.; SIRIMANNE, C. T.; MCELWEE-WHITE, L. Growth of ZrC thin films by aerosol-assisted MOCVD. **Journal of Crystal Growth**, v. 304, n. 2, p. 324-332, 2007.
- [142] MIN, M. K.; CHO, J.; CHO, K.; KIM, H. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 25-26, p. 4211-4217, 2000.
- [143] SINGH, V.; JOUNG, D.; ZHAI, L.; DAS, S.; KHONDAKER, S. I.; SEAL, S. Graphene based materials: Past, present and future. **Progress in Materials Science**, v. 56, n. 8, p. 1178-1271, 2011.
- [144] ZHANG, J.; LIMA, F. H. B.; SHAO, M. H.; SASAKI, K.; WANG, J. X.; HANSON, J.; ADZIC, R. R. Platinum monolayer on nonnoble metal noble metal core shell nanoparticle electrocatalysts for O₂ reduction. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 48, p. 22701-22704, 2005.
- [145] ZHANG, J.; VUKMIROVIC, M. B.; XU, Y.; MAVRIKAKIS, M.; ADZIC, R. R. Controlling the catalytic activity of platinum-monolayer electrocatalysts for oxygen reduction with different substrates. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, n. 14, p. 2132-2135, 2005.