



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS



VITÓRIA PISTORI GUIMARÃES

**Efeitos do teor de Fe em eletrocatalisadores Fe/C-N sobre a atividade e seletividade da reação de redução de dióxido de carbono**

São Carlos – SP

2021

VITÓRIA PISTORI GUIMARÃES

**Efeitos do teor de Fe em eletrocatalisadores Fe/C-N sobre a atividade e seletividade da reação de redução de dióxido de carbono**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Dr. Edson A. Ticianelli

**Exemplar revisado**

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

São Carlos – SP

2021

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

**Assinatura:** *Vitória Pistori Guimarães*  
**Data:** 12/01/2022

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

Guimarães, Vitória Pistori

Efeitos do teor de Fe em eletrocatalisadores Fe/C-N sobre a atividade e seletividade da reação de redução de dióxido de carbono / Vitória Pistori Guimarães. — São Carlos, 2021.

88 f.

Dissertação (Mestrado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2021.

Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Edson Antônio Ticianelli

1. Eletroquímica. 2. Redução de CO<sub>2</sub>. 3. Complexo de Fe-TPTZ. 4. EDAR. I. Título.



## AGRADECIMENTOS

Inicialmente a minha família e amigos, principalmente minha mãe Tânia, meu pai Maurício e meu irmão Gabriel, por todo o apoio e influência nos meus sonhos e carreira. Sem vocês, eu não teria a força necessária para chegar aqui.

Ao Prof. Dr. Edson Ticianelli, pelos inúmeros ensinamentos e a confiança no meu crescimento sob sua orientação. Agradeço também a paciência e cuidado nesse período tão difícil que nos encontrávamos.

Ao Grupo de Eletroquímica como um todo, por toda a estrutura e companheirismo que faziam os desafios de laboratório mais fáceis.

Aos técnicos do grupo: Valdecir, Mauro e Jonas; assim como aos meus colegas de laboratório que conviveram comigo e enriqueceram este trabalho e a mim com as diversas discussões no laboratório, nas refeições ou encontrinhos de jogos: Paula, Anelisse, Jéssica, Rapher, Seiti, Thiago, Felipe, Cipriano, Gabriel, Diego, Carlos André e Ricardo.

À Universidade de São Paulo, ao Instituição de Química de São Carlos e ao Programa de Pós-Graduação em Química, pela oportunidade de realização do curso de mestrado e por colocar à disposição a área experimental, o laboratório e todos os técnicos e serviços disponíveis para a pesquisa.

À minha colega e ex-orientadora Mônica, que me deu a confiança para conhecer a minha face e aspirações acadêmicas.

Ao Dr. Antônio Roveda pelas medidas de RAMAN; ao Dr. Márcio de Paula pelas medidas de MEV-EDS; ao Dr. Daniel Angeli de Moraes pelas medidas de MET-EDS; ao Dr. Sydney Ferreira Sabtis e ao doutorando Rafael dos Santos Pereira da UFABC pelas medidas de XPS.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela bolsa e apoio financeiro concedido durante o tempo de mestrado, sob o processo nº 2019/04700-3, FAPESP.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES (código de financiamento 001) por financiarem e apoiarem os programas de pesquisa da universidade e do Grupo de Eletroquímica.

## RESUMO

GUIMARÃES, V. **Efeitos do teor de Fe em eletrocatalisadores Fe/C-N sobre a atividade e seletividade da reação de redução de dióxido de carbono.** 2021. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

Atualmente, as fontes não renováveis de energia são dominantes na matriz energética mundial e causadoras de diversas problemáticas ambientais. Consequentemente, a emissão de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) tem atingido níveis alarmantes nos últimos anos, e uma alternativa promissora para diminuir essa emissão está na utilização de  $\text{CO}_2$  a partir de sua redução eletroquímica ( $\text{RRCO}_2$ ). Neste cenário, o presente trabalho visa estudar a  $\text{RRCO}_2$  em solução neutra de  $\text{KHCO}_3$  0,1 M, saturado de  $\text{CO}_2$ , utilizando eletrocatalisadores baseados em carbono dopado com nitrogênio contendo ferro (Fe/C-N), preparados com pó de carbono (Black Pearls® 2000) impregnado com diferentes proporções do complexo  $\text{Fe}[2,4,6\text{-Tris}(2\text{-piridil})\text{-}1,3,5\text{-triazina}]_2^{2+}$  ( $\text{Fe}[\text{TPTZ}]_2^{2+}$ ), seguido por pirólise em atmosfera de  $\text{N}_2$  ou  $\text{NH}_3$ , para se obter materiais nitrogenados de carbono com teores de Fe entre 1 a 20% em massa. A caracterização dos materiais foi realizada por análises termogravimétricas (ATG), difração de raio X (DRX), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão (MEV e MET), associados a espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS); e espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). Os resultados do material com 5% de Fe mostraram que 10% em massa do TPTZ permaneceu na amostra após a pirólise e que a proporção final de Fe após o tratamento acompanha o teor nominal de Fe, observando-se presença de FeN e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e confirmando a incorporação de FeN. Os estudos eletroquímicos envolveram a realização de ensaios de voltametria cíclica associados a um eletrodo de disco-anel rotatório (EDAR), para detecção rápida no anel dos produtos da  $\text{RRCO}_2$  gerados no disco. A otimização operacional deste sistema visando a estabilização e replicação das medidas foi cumprida utilizando disco de Au e anel de Pt, que envolveu entre outros passos, o tratamento do eletrólito com uma resina trocadora de íons. Os picos dos voltamogramas obtidos no anel de Pt correspondentes aos produtos gerados no disco contendo os catalisadores resultaram deslocados em relação ao do disco de Au e indicaram a formação do íon formiato

como produto da  $\text{RRCO}_2$ . A estimativa da eficiência faradaica (EF) demonstrou, qualitativamente, melhor atividade catalítica e maior especificidade ao formiato do material com 1% de Fe.

**Palavras-chave:** Eletroquímica. Redução de  $\text{CO}_2$ . Complexo de Fe-TPTZ. EDAR.

## ABSTRACT

GUIMARÃES, V. **Effects of the Fe content in Fe/C-N electrocatalysts in the activity and selectivity of the carbon dioxide reduction reaction.** 2021. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

Currently, non-renewable energy sources, especially fossil fuels, are dominant in the global energy matrix and this is the cause of several environmental problems, one of them being the emission of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) that has reached alarming levels in recent years. A promising approach to reduce this emission is the use the CO<sub>2</sub> excess in electrochemical reduction systems to produced value added products. In this scenario, the present work aims to study the CO<sub>2</sub> reduction reaction (CO<sub>2</sub>RR), in a solution of KHCO<sub>3</sub> 0,1 M saturated with CO<sub>2</sub>. Reaction electrocatalysts are based on nitrogen-doped carbon materials containing iron (Fe/C-N), prepared from carbon powder (Black Pearls® 2000) impregnated with different proportions of the Fe complex Fe[2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine]<sub>2</sub><sup>2+</sup> (Fe[TPTZ]<sub>2</sub><sup>2+</sup>), followed by pyrolysis under N<sub>2</sub> or NH<sub>3</sub> atmospheres, so to obtain nitrated-carbon materials with Fe contents between 1 to 20 wt.% (wt. percent). Characterization of the produced materials was performed by thermogravimetric analysis (TGA), X ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM), associated with energy dispersive X ray spectroscopy (EDS) and X ray photoelectron spectroscopy (XPS). Results from Fe/C-N\_5% have shown that 10 wt.% of the initial TPTZ content remained in the sample and that a fraction of the nitrogen contained in this product is fixed in the carbon powder atoms network, with contents consistent with the Fe nominal formulations, but also evidencing the presence of FeN and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Electrochemical studies involved cyclic voltammetry associated to a rotating ring-disk electrode (RRDE), for rapid detection of RRCO<sub>2</sub> products formed in the disk by the ring. Operational tests of the RRDE system were initially performed using Au disk and Pt ring. The analysis in the Pt ring of the products generated in the disk containing the catalysts indicates formation of a different product than for the Au disk, and evidenced production of formate ions, instead of CO. The estimated faradaic efficiency

demonstrated better performance of the material with 1 wt.% of Fe, with high specificity to the formate product in all cases.

**Keywords:** Electrochemistry. CO<sub>2</sub> reduction reaction. Fe-TPTZ complex. RRDE.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Modelo estrutural dos átomos de nitrogênio em vários ambientes químicos de um catalisador N-C.....23
- Figura 2 - Esquema do EDAR utilizado nos experimentos eletroquímicos e a operação em que o disco de Au reduz o CO<sub>2</sub> em CO, que é subsequentemente oxidado no anel de Pt. É apresentado também o sistema utilizado para os resultados desse trabalho: célula do tipo H, o eletrodo de referência e o contra eletrodo; cuja composição foi resultado de um longo período de testes como é descrito a frente (item 3).....26
- Figura 3 - Esquema da síntese do íon complexo formado de TPTZ e Fe. ....30
- Figura 4 - ATG dos (a) materiais precursores de carbono Black Pearls® 2000, sal de Fe e TPTZ; (b) e de dois materiais sintetizados, um composto de TPTZ suportado em carbono e outro um catalisador sem tratamento pirolítico. As medidas foram realizadas partindo da temperatura ambiente até 1000 °C, com rampa de temperatura de 10 °C min<sup>-1</sup>, em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>.....40
- Figura 5 - ATG do eletrocatalisador sintetizado com metanol, em diferentes metodologias: padrão anterior com rampa de 10 °C min<sup>-1</sup>, duas medidas em que foi estagnada por 3 h em 300 °C e 800 °C, além de outro padrão com rampa de 5 °C min<sup>-1</sup>. As medidas foram realizadas partindo da temperatura ambiente até 1000 °C, com rampas de velocidade diferentes, em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>. ....43
- Figura 6 - ATG de diferentes proporções dos eletrocatalisadores sintetizados com metanol. As medidas foram realizadas partindo da temperatura ambiente até 1000 °C, com rampa de temperatura de 10 °C min<sup>-1</sup>, em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>.....45
- Figura 7 - ATG do eletrocatalisador Fe/C-N\_5%\_NH<sub>3</sub>, ou seja, de relação de Fe de 5% e previamente submetido ao tratamento pirolítico com NH<sub>3</sub>. As medidas foram realizadas partindo da temperatura ambiente até 1000 °C, com rampa de temperatura de 10 °C min<sup>-1</sup>, em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>.....46
- Figura 8 - Padrões de DRX do catalisador Fe/C-N (a) antes e após o tratamento de pirólise a 800 °C por 3 horas com N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>; e (b) das diferentes proporções de Fe tratados em NH<sub>3</sub>. Os difratogramas foram coletados no intervalo de 2θ entre 10 a 90°, com velocidade de varredura de 1° min<sup>-1</sup>.....47
- Figura 9 - Imagens de TEM dos três catalisadores tratados em atmosfera de NH<sub>3</sub> no suporte de carbono, com diferentes proporções de Fe em relação ao carbono: 1%, 2% e 5% (m<sub>Fe</sub>/m<sub>C</sub>). ....49
- Figura 10 - Imagens do mapeamento elemental de carbono, nitrogênio, oxigênio e ferro dos catalisadores Fe/C-N\_NH<sub>3</sub> com 1, 2 e 5% (m<sub>Fe</sub>/m<sub>C</sub>) na escala de 700, 300, 100 nm, respectivamente. Os resultados são apresentados em escalas distintas devido à dificuldade de análise para a amostra de cada material. ....50

Figura 11 - Espectro de Raman para o carbono Black Pearls®, os materiais sintetizados tratados em NH <sub>3</sub> e os materiais precursores da síntese, no intervalo de deslocamento entre 900 e 3500 cm <sup>-1</sup> , observando os sinais significativos para o carbono. Medidas realizadas com 25% de laser 633 nm. ....	51
Figura 12 - Espectro de XPS de C 1s para os três catalisadores e Fe/C-N_NH <sub>3</sub> nas diferentes proporções de Fe: (a) 1%, (b) 2% e (c) 5% (m <sub>Fe</sub> /m <sub>C</sub> ). ....	53
Figura 13 - Espectro de XPS de Fe 2p para os três catalisadores e Fe/C-N_NH <sub>3</sub> nas diferentes proporções de Fe: (a) 1%, (b) 2% e (c) 5% (m <sub>Fe</sub> /m <sub>C</sub> ). Devido ao ruído das amostras de 1 e 2%, são apresentados também o ajuste do experimento do 5% em todos os espectros. ....	54
Figura 14 - Espectro de XPS de N 1s para os três catalisadores e Fe/C-N_NH <sub>3</sub> nas diferentes proporções de Fe: (a) 1%, (b) 2% e (c) 5% (m <sub>Fe</sub> /m <sub>C</sub> ). ....	55
Figura 15 - (a) Voltametrias cíclicas do eletrodo do disco de Au com velocidade de varredura de 10 mV s <sup>-1</sup> . (b) Perfis voltamétricos do eletrodo de anel de Pt com velocidade de varredura de 100 mV s <sup>-1</sup> . Resultados obtidos em KHCO <sub>3</sub> 0,1 M, saturado de Ar e CO <sub>2</sub> e com rotação constante de 1600 rpm. Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente. ....	57
Figura 16 - Voltametrias do disco de Au no intervalo de potencial para RRCO <sub>2</sub> para as medidas até obtenção de um sistema de condicionamento estável em solução de KHCO <sub>3</sub> 0,1 M saturado de CO <sub>2</sub> . As curvas estão identificadas pelo número do experimento e a composição do sistema, na ordem: eletrodo de referência (Ag <sup>0</sup> /AgCl/Cl <sup>-</sup> ou ERH); contra eletrodo (Grafite, G ou Carbono Vítreo, CV), modelo da célula (Convencional ou célula em H), a existência de tratamento no eletrólito e a ordem de medidas consecutivas realizadas no mesmo sistema, intercaladas por 5 minutos de borbulhamento de CO <sub>2</sub> , a circuito aberto. Os resultados estão separados por uma classificação do sistema: aqueles com eletrodo de referência de (a) ERH e de (b) Ag; e o (c) sistema final com eletrólito tratado. Para o sistema final, há a curva do eletrodo em saturação de Ar. ....	58
Figura 17 - Resultados do EDAR associado ao eletrodo Au-Pt, com correção da eficiência de coleta de 25,6% no anel. (a) Voltametria cíclica realizada no anel de Pt, em uma solução de KHCO <sub>3</sub> 0,1 M tratado com Chelex® 100 e saturado de CO <sub>2</sub> durante 30 minutos. Foi utilizado uma velocidade de rotação do eletrodo de 1600 rpm e diferentes velocidades de varredura. PCO = potencial de circuito aberto. (b) Pico de oxidação do CO em função da velocidade de varredura (em verde, no eixo inferior); e da raiz quadrada da velocidade de varredura (em laranja, no eixo superior); e seus respectivos ajustes e R-quadrado. ....	59
Figura 18 - Voltametrias dos eletrodos de disco de Au e do disco de carbono vítreo sem e com 0,57 mg cm <sup>-2</sup> de catalisador suportado, no intervalo de potencial para RRCO <sub>2</sub> em solução de KHCO <sub>3</sub> 0,1 M saturado de CO <sub>2</sub> . Os experimentos foram feitos sob rotação do eletrodo constante de 1600 rpm e com velocidade de varredura de 10 mV s <sup>-1</sup> nos eletrodos de CV e Au, e de 25 mV s <sup>-1</sup> para as medidas dos materiais, por dificuldades experimentais. ....	61

Figura 19 - Varredura catódica dos três materiais sintetizados com velocidade de varredura de  $25 \text{ mV s}^{-1}$ . Experimentos realizados em solução de  $\text{KHCO}_3$   $0,1 \text{ M}$  saturado de Ar ou  $\text{CO}_2$  e com eletrodo de trabalho com  $0,57 \text{ mg cm}^{-2}$  de catalisador suportado e sob rotação constante de  $1600 \text{ rpm}$ . .....61

Figura 20 - Resultados do EDAR dos catalisadores de 1, 2 e 5% de Fe ( $m_{\text{Fe}}/m_{\text{C}}$ ) para velocidade de varredura de  $25 \text{ mV s}^{-1}$ , (a) pela voltametria cíclica realizada no anel de Pt, e (b) respectivo pico com a linha de base subtraída. (c) Resposta da cronoamperometria no disco em que está ancorado o catalisador. Experimentos realizados em uma solução de  $\text{KHCO}_3$   $0,1 \text{ M}$  tratado com Chelex® 100 e saturado de  $\text{CO}_2$  durante 30 minutos. Foi utilizado uma velocidade de rotação do eletrodo de  $1600 \text{ rpm}$  e diferentes potenciais para  $\text{RRCO}_2$ . .....63

Figura 21 - Replicação da Figura 20 para a velocidade de varredura de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Resultados do EDAR (a) pela voltametria cíclica realizada no anel de Pt, e (b) respectivo pico com a linha de base subtraída. (c) Resposta da cronoamperometria no disco em que está ancorado o catalisador. Experimentos realizados em uma solução de  $\text{KHCO}_3$   $0,1 \text{ M}$  tratado com Chelex® 100 e saturado de  $\text{CO}_2$  durante 30 minutos. Foi utilizado uma velocidade de rotação do eletrodo de  $1600 \text{ rpm}$  e diferentes potenciais para  $\text{RRCO}_2$ . .....64

Figura 22 - Construção da curva de calibração de formiato para o eletrodo de anel de Pt, a partir da área de pico de oxidação dos (a) voltamogramas do eletrodo de anel de Pt em um sistema com determinadas concentrações de formiato, com a linha de base subtraída. (b) Curva de calibração para os cálculos da EF, para  $25$  e  $100 \text{ mV s}^{-1}$  (esquerda e direita). Experimentos realizados em uma solução de  $\text{KHCO}_3$   $0,1 \text{ M}$  tratado com Chelex® 100 e saturado de  $\text{CO}_2$  durante 30 minutos. Foi utilizado uma velocidade de rotação do eletrodo de  $1600 \text{ rpm}$  e diferentes potenciais para  $\text{RRCO}_2$ . Unidade da integral da área de pico dado por CV.....65

Figura 23 - Corrente iônica em potencial em função do tempo, obtidos por DEMS em potencial de  $-0,4$  até  $1,1 \text{ V vs. ERH}$ , com intervalo de  $0,1 \text{ V}$ . Experimento realizado com catalisador  $\text{Fe/C-N-NH}_3\_5\%$  suportado em um eletrodo de carbono vítreo, em  $\text{KHCO}_3$   $0,1 \text{ M}$ , saturado de  $\text{CO}_2$ . Monitoramento de  $m/z=2, 15, 26, 28, 31$  e  $44$ . As curvas de correntes de escala similar estão apresentadas no mesmo quadro. ....66

Figura 24 - Relação dos resultados, sob velocidades de varredura de (a)  $25$  e (b)  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , extraídos da técnica do EDAR: densidade de corrente média para  $\text{RRCO}_2$  no disco catalisador nos quadros inferiores, e nos quadros superiores, a área do pico de oxidação do produto da  $\text{RRCO}_2$  no anel de Pt. ....67

Figura 25 - Valores de concentração de formiato obtidos nos cálculos das áreas de picos de oxidação na Pt, utilizando a curva de calibração dos três catalisadores com diferentes razões de Fe, para (a)  $25$  e (b)  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . .....68

Figura 26 - Valores de concentração de formiato obtidos nos cálculos das correntes de  $\text{RRCO}_2$  no eletrodo de disco em que é ancorado os três catalisadores com diferentes razões de Fe, utilizando as equações acima apresentadas, para (a)  $25$  e (b)  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . .....69

Figura 27 - Eficiência faradaica calculada a partir dos dados obtidos sob duas velocidades de varredura (25 e 100 mV s<sup>-1</sup>), para os três catalisadores com Fe 1, 2 e 5% para a formação do íon formiato durante a RRCO<sub>2</sub>. .....71

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Lista de diferentes produtos de  $\text{RRCO}_2$  e o intermediário  $\bullet\text{CO}_2^-$ , e suas respectivas reações e potenciais de redução padrão. .... 18
- Tabela 2 - Resumo da relação entre o catalisador metálico e o produto da  $\text{RRCO}_2$  em eletrólito aquoso ( $\text{KHCO}_3$  0,1 M). .... 19
- Tabela 3 - Relação dos materiais investigados antes da pirólise por ATG, nomenclatura e valores teóricos das porcentagens em massa dos componentes nas misturas de síntese. .... 39
- Tabela 4 - Relação entre as razões  $I_D / I_G$  para os materiais compostos de carbono e do precursor (Black Pearls® 2000). Identificações (c), (d) e (e) da Tabela 2. .... 51
- Tabela 5 - Resultados da  $\text{RRCO}_2$  para diferentes catalisadores de Fe-N-C sintetizados neste trabalho e revisados na literatura, em experimentos com eletrólito aquoso em temperatura ambiente. Os campos que se diferem do padrão Fe-N-C são indicados por um asterisco. A estimativa da concentração de Fe nos materiais sintetizados foi realizada pelas relações após a pirólise. .... 73

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>Ag<sup>0</sup>/AgCl/Cl<sup>-</sup></b>	Eletrodo de referência de prata/cloreto de prata
<b>ATG</b>	Análise Termogravimétrica
<b>BP</b>	Black Pearls® 2000, carbono
<b>CEM</b>	Central Experimental Multiusuário
<b>CG</b>	Cromatografia Gasosa
<b>CL</b>	Cromatografia Líquida
<b>CV</b>	Carbono Vítreo (eletrodo)
<b>DEMS</b>	Espectrometria de massas eletroquímica diferencial (do inglês, <i>Differential Electrochemical Mass Spectrometry</i> )
<b>DFT</b>	Teoria do funcional da densidade (do inglês, <i>Density Functional Theory</i> )
<b>DRX</b>	Difração de Raio X
<b>EDAR</b>	Eletrodo Disco-Anel Rotatório
<b>EDS</b>	Espectroscopia de Energia Dispersiva por raios X
<b>EF</b>	Eficiência Faradaica
<b>E<sub>o</sub></b>	Potencial padrão
<b>ERH</b>	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
<b>Fe/C-N</b>	Materiais compostos por complexos Fe-N suportados em carbono
<b>Fe[TPTZ]<sub>2</sub><sup>2+</sup></b>	Complexo de Fe e TPTZ
<b>G</b>	Grafite (contra eletrodo)
<b>IQSC</b>	Instituto de Química de São Carlos
<b>MET</b>	Microscopia Eletrônica de Transmissão
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>M-N-C</b>	Metais de transição coordenados com Nitrogênio e Carbono
<b>PCO</b>	Potencial de Circuito Aberto
<b>pH</b>	Potencial Hidrogeniônico

<b>REH</b>	Reação de Evolução de Hidrogênio
<b>RMN</b>	Ressonância Magnética Nuclear
<b>RRCO<sub>2</sub></b>	Reação de Redução de Dióxido de Carbono
<b>RRO</b>	Reação de Redução de Oxigênio
<b>SFT</b>	Síntese de Fischer-Tropsch
<b>TMC</b>	Tamanho Médio de Cristalito
<b>TPTZ</b>	(2,4,6-Tris(2-piridil)-1,3,5-triazina) <sub>2</sub>
<b>UFABC</b>	Universidade Federal do ABC
<b>USP</b>	Universidade de São Paulo
<b>XPS</b>	Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
1.1. Reação de redução de dióxido de carbono .....	16
1.2. Eletrocatalisadores para $\text{RRCO}_2$ .....	18
1.3. Métodos de análise dos produtos da $\text{RRCO}_2$ .....	25
1.4. Objetivos .....	28
<b>2. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>29</b>
2.1. Síntese dos catalisadores .....	29
2.2. Caracterização dos catalisadores.....	31
2.2.1. <i>Análise termogravimétrica</i> .....	31
2.2.2. <i>Difração de raios X</i> .....	31
2.2.3. <i>Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, associada à espectroscopia de energia dispersiva por raios X</i> .....	32
2.2.4. <i>Espectroscopia Raman</i> .....	32
2.2.5. <i>Espectroscopia de fotoelétrons de raios X</i> .....	33
2.3. Experimentos eletroquímicos .....	33
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>38</b>
3.1. Caracterização físico-química.....	38
3.1.1. <i>Análise termogravimétrica</i> .....	38
3.1.1. <i>Difração de raios X</i> .....	45
3.1.2. <i>Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, e análises por espectroscopia de energia dispersiva por raios X</i> .....	48
3.1.3. <i>Espectros de Raman</i> .....	50
3.1.4. <i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X</i> .....	52
3.2. Experimentos eletroquímicos .....	55
3.2.1. <i>Otimização das análises eletroquímicas em EDAR para <math>\text{RRCO}_2</math></i> .....	55
3.2.2. <i>Estudos dos catalisadores para <math>\text{RRCO}_2</math></i> .....	60
<b>4. CONCLUSÕES</b> .....	<b>74</b>
<b>5. TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>76</b>
REFERÊNCIAS.....	77

## 1. INTRODUÇÃO

As fontes não renováveis de energia, ou seja, os combustíveis fósseis, são atualmente dominantes na matriz energética mundial, porém causadores de diversos problemas ambientais, como mudanças climáticas e outros desastres ambientais. Vinculado a isso, está a emissão de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) que tem atingido níveis alarmantes ultimamente, com um aumento de 60% nos últimos 20 anos, totalizando, em 2018, mais de 30 mil Mt de  $\text{CO}_2$  (ANWAR *et al.*, 2018; IEA, 2018; NEJAT *et al.*, 2015). Muitos estudos ainda preveem que essas fontes de energia continuarão operando grande parte da matriz energética, mesmo com a progressão da utilização de fontes não emissoras de  $\text{CO}_2$  (HANIF *et al.*, 2021). Nesse cenário, uma alternativa promissora que está despontando é a utilização do excesso da  $\text{CO}_2$  originado da emissão antropológica em um processo de redução eletroquímica, e assim promover a formação de compostos de valor agregado (DU *et al.*, 2020; QIAO *et al.*, 2014).

### 1.1. Reação de redução de dióxido de carbono

A reação de redução de dióxido de carbono ( $\text{RRCO}_2$ ) vem sendo pesquisada para aproveitamento e conversão química do  $\text{CO}_2$  atmosférico por diferentes processos, entre eles as conversões termoquímica (HARE *et al.*, 2019), bioquímica (REN *et al.*, 2020) e fotoquímica (XIE *et al.*, 2017). Porém, esses processos ainda apresentam desafios: na redução termoquímica utilizam-se altas pressões e temperaturas, que elevam os custos de produção; a redução bioquímica é limitada pelos lentos processos biológicos envolvidos, o que reduz sua aplicabilidade, enquanto os processos fotocatalíticos ainda apresentam elevadas limitações cinéticas e de intermitência. Nestes termos, a redução eletroquímica do  $\text{CO}_2$  surge como alternativa competitiva, uma vez que pode ser realizada em condições brandas de temperatura e pressão, tendo a água como solvente. Além disto a reação pode ser controlada pelo potencial do eletrodo e pela temperatura, o que permite aumentar a seletividade para a formação de um determinado produto (LI *et al.*, 2018).

As demandas globais de energia indicam que a conversão e utilização de  $\text{CO}_2$  é a solução mais atrativa e promissora, apesar de existir certas barreiras que impedem a valorização prática do  $\text{CO}_2$ , como o alto custo da captura, separação, purificação e

transporte do mesmo. Outros desafios tecnológicos envolvem a energia necessária para conversão eletroquímica, as limitações do mercado e a falta de investimento em pesquisa (GUTIÉRREZ-GUERRA *et al.*, 2019; SÁNCHEZ *et al.*, 2019). Pesquisadores acreditam que as dificuldades da reação, como a baixa solubilidade de CO<sub>2</sub>, alto sobrepotencial da reação de redução, baixa seletividade para alguns produtos específicos e a desativação frequente dos catalisadores, podem ser trabalhados com estratégias para a otimização dos solventes e com o desenvolvimento de novos materiais para o processo. Em uma discussão ampla, uma revisão recente trouxe os trabalhos com o desenvolvimento de estratégias para a otimização e o futuro da RRCO<sub>2</sub> (HANIF *et al.*, 2021).

A RRCO<sub>2</sub> em distintos meios eletrolíticos produz uma série de produtos, que incluem o monóxido de carbono (CO) e alguns hidrocarbonetos como ácido fórmico (HCOOH), íon formato (HCOO<sup>-</sup>), metanol (CH<sub>3</sub>OH), etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), isopropanol (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH), metano (CH<sub>4</sub>), eteno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), ácido oxálico (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) e formaldeído (CH<sub>2</sub>O) (HORI, 2008; HORI *et al.*, 1988, 1986, 1994; HORI; KIKUCHI; SUZUKI, 1985; HORI; MURATA; TAKAHASHI, 1989; LIM *et al.*, 2014; MUSTAFA *et al.*, 2020; NODA *et al.*, 1990; SHIBATA; MOULIJN; MUL, 2008; WANG *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2020). Ou ainda, em uma rota alternativa, é possível que o CO<sub>2</sub> seja reduzido até produzir *syngas* (gás de síntese, H<sub>2</sub> + CO), que pode ser convertido em combustíveis de hidrocarbonetos e outros produtos químicos através de um processo de síntese de Fischer-Tropsch (SFT) (NIELSEN *et al.*, 2020; QIAO; LIU; ZHANG, 2016). No caso da RRCO<sub>2</sub>, o número de espécies e a quantidade produzida é fortemente influenciada pelo tipo de eletrocatalisador empregado, bem como pelo potencial aplicado ao eletrodo, gerando produtos com reações em distintos potenciais de redução de 2 a 12 elétrons, como ilustrado na Tabela 1 (DU *et al.*, 2020; QIAO *et al.*, 2014).

Todas as reações vinculadas a RRCO<sub>2</sub> são não espontâneas e ocorrem com pouca velocidade, exceto quando é aplicada uma tensão significativamente maior daquela do potencial padrão, o que reduz a eficiência energética. Esse fato é dado pela etapa inicial necessária a formação de produtos: a conversão de CO<sub>2</sub> ao radical •CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, que faz uso intensivo de energia com um potencial padrão de  $E_0 = -1,5 \text{ V vs. ERH}$  (HANIF *et al.*, 2021). Assim, a busca de eletrocatalisadores com alta atividade catalítica, estabilidade e seletividade são os principais desafios a serem enfrentados para que esta reação seja viabilizada ao nível de aplicação em

dispositivos práticos. Procura-se com isto diminuir a barreira energética ou promover rotas alternativas que evitem a formação de produtos intermediários de alta energia.

A RRCO<sub>2</sub> vem sendo frequentemente estudada em eletrocatalisadores à base de cobre (Cu), os quais geram produtos de baixo peso molecular, tais como CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO, HCOOH, álcoois (metanol, etanol e propanol) e ésteres, além de alguns hidrocarbonetos com cadeias carbônicas maiores (> 6 átomos de carbono, C), como por exemplo, parafinas e olefinas, mas esses são produzidos em proporções extremamente pequenas (HORI, 2008; HORI *et al.*, 1988, 1986, 1994; HORI; KIKUCHI; SUZUKI, 1985; HORI; MURATA; TAKAHASHI, 1989; LIM *et al.*, 2014; NODA *et al.*, 1990; SHIBATA; MOULIJN; MUL, 2008; WANG *et al.*, 2010). A formação desses produtos é fortemente dependente da temperatura, tipo e concentração do eletrólito, potencial do eletrodo, pH, natureza e morfologia da superfície eletrocatalítica e pureza do metal Cu (JO; HAM; LEE, 2020; LI; CISTON; KANAN, 2014; ZHANG *et al.*, 2018b).

*Tabela 1 - Lista de diferentes produtos de RRCO<sub>2</sub> e o intermediário •CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, e suas respectivas reações e potenciais de redução padrão.*

<b>Produto</b>	<b>Reação</b>	<b>E° (V vs ERH)</b>
CO	$\text{CO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,11
HCOOH	$\text{CO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{HCOOH}$	-0,25
CH <sub>2</sub> O	$\text{CO}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{HCOH} + \text{H}_2\text{O}$	-0,07
CH <sub>3</sub> OH	$\text{CO}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 2 \text{H}_2\text{O}$	0,02
CH <sub>4</sub>	$\text{CO}_2 + 8\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	0,17
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$\text{CO}_2 + 12\text{e}^- + 12 \text{H}^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$	0,06
•CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \bullet\text{CO}_2^-$	-1,50

*Fonte: Adaptado de Qiao; Liu; Zhang (2016) e Vickers; Alfonso; Kauffman (2017).*

## **1.2. Eletrocatalisadores para RRCO<sub>2</sub>**

De forma geral, para um material se enquadrar como um eficiente catalisador para a RRCO<sub>2</sub>, ele tem que apresentar as seguintes características necessárias: (i) Alta eficiência de sobrepotencial, ou seja, realizar a conversão de CO<sub>2</sub> no produto desejado em um potencial mais próximo possível ao potencial padrão da reação do eletrodo; (ii) Alta seletividade ao produto, e assim resultar no produto desejado sem a necessidade de maiores custos envolvidos na obtenção de produtos alternativos

também gerados durante a reação; (iii) Cinética rápida, habilitando a reação a ocorrer em alta densidade de corrente para melhor rendimento e produtividade.; e (iv) Estabilidade, ou seja, longa vida útil e resistência a impurezas existentes no ambiente reacional como o gás, eletrólito ou subprodutos gerados durante o processo (HANIF *et al.*, 2021).

Catalisadores baseados em metais já são bastante pesquisados como atrativos para RRCO<sub>2</sub>, e os estudos em eletrocatalise heterogênea são bem estabelecidos, havendo ainda a possibilidade de relação direta entre os tipos de catalisadores metálicos e seus produtos gerados. Para facilitar análise, essas informações podem ser distribuídas em grupos, como apresentado na Tabela 2 (HORI *et al.*, 1994; MORAES, 2016). As características dos metais de cada grupo são responsáveis pela maior seletividade de cada produto. No grupo (i) há seletividade do íon formiato/ácido fórmico por apresentar alto sobrepotencial para HER e baixíssima adsorção de CO, assim como pouca estabilização do intermediário •CO<sub>2</sub><sup>-</sup>. O grupo (ii) tem significativo rendimento do produto de CO devido às propriedades de quebra da ligação C-O<sub>2</sub> e a fraca adsorção do CO. O grupo (iii) é exclusivo do cobre pelo fato de produzir hidrocarbonetos, o que é relacionado à força de adsorção de CO, que tem magnitude adequada para a completa redução de CO<sub>2</sub>. E o grupo (iv), que apresenta características opostas ao grupo (i), por ter baixos sobrepotenciais para a HER e forte adsorção de CO, favorecendo a formação de hidrogênio.

*Tabela 2 - Resumo da relação entre o catalisador metálico e o produto da RRCO<sub>2</sub> em eletrólito aquoso (KHCO<sub>3</sub> 0,1 M).*

<b>Metal</b>	<b>Produto</b>
<i>Grupo i</i> Pb, Hg, Tl, In, Sn, Cd, Bi	HCOO <sup>-</sup> / HCOOH
<i>Grupo ii</i> Au, Ag, Zn, Pd, Ga	CO
<i>Grupo iii</i> Cu	CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , HCOO <sup>-</sup> , CO, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH, CH <sub>3</sub> (CH)CH <sub>3</sub> OH
<i>Grupo iv</i> Ni, Fe, Pt, Ti	H <sub>2</sub>

*Fonte: Adaptado de HORI et al. (1994).*

Além desses produtos, como mencionado anteriormente, há a produção de *syngas* via eletroquímica, o que tem sido limitada por dois problemas fundamentais: o primeiro deles está relacionado à necessidade da utilização de metais nobres, como prata (Ag) e/ou ouro (Au), e o segundo problema é configurado pela competição com a reação da quebra da água e consequente formação excessiva do gás hidrogênio (H<sub>2</sub>). Este último tem um papel determinante na diminuição da eficiência faradaica para a eletroconversão de CO<sub>2</sub> para CO, uma vez que diminui o número de sítios ativos disponíveis, limitando assim o processo de eletroredução de novas moléculas de CO<sub>2</sub> (LATES *et al.*, 2014).

Algumas pesquisas têm também investigado a possibilidade de utilização de catalisadores formados por metais não-nobres associados à complexos macrocíclicos (CHAPOVETSKY *et al.*, 2016), bipyridina (SU *et al.*, 2019) e fosfina (LEE *et al.*, 2018); além disso, outros estudos têm empregado líquidos iônicos do tipo imidazólio (ROSEN *et al.*, 2011; SUNG *et al.*, 2017) como meio eletrolítico, tendo, em ambos os casos, o objetivo central de suprimir/reduzir a formação de hidrogênio e, conseqüentemente, maximizar a produção de CO ou outros produtos. No último caso, tal efeito é atribuído à estabilização do intermediário de reação  $\bullet\text{CO}_2^-$  pelo cátion [imidazólio]<sup>+</sup> (ROSEN *et al.* 2011).

Recentemente, a utilização de metais de transição coordenados com nitrogênio e carbono (M-N-C) tem sido também frequentemente considerada para a reação de redução de oxigênio (RRO). No entanto, diversos aspectos ainda não são totalmente claros, sendo o primeiro deles relacionado ao sítio ativo que é responsável pela adsorção de oxigênio (O<sub>2</sub>), e o segundo com os parâmetros ou estruturas que governam a estabilidade global desse tipo de eletrocatalisador. Para a RRO, o número de sítios ativos pode ser atribuído ao nitrogênio (N) do tipo piridínico (BEZERRA *et al.*, 2008a; LI *et al.*, 2020; QI *et al.*, 2020; SUN *et al.*, 2018b; ZHANG *et al.*, 2017), centros de metal coordenados com átomos de nitrogênio (KRAMM *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2017; VARELA *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2017; ZITOLO *et al.*, 2015) e partículas metálicas protegidas por camadas de carbono (partículas metálicas encapsuladas por carbono) (TYLUS *et al.*, 2014; VARNELL *et al.*, 2016). Apesar de grande parte das discussões relacionadas aos materiais do tipo M-N-C concentrar-se no estudo da RRO, pode-se adotar algumas ideias da literatura sobre a possível validade desses

sítios ativos para a RRCO<sub>2</sub> (BEZERRA *et al.*, 2008a; LEFÈVRE; DODELET; BERTRAND, 2002).

Um trabalho de Yang *et al.* (2021) trouxe uma discussão sobre a síntese de catalisadores que fazem uso de macrocíclicos orgânicos para catálise; sua ideia teve origem na biomimética de estruturas de enzimas. Ao descrever os métodos existentes, é concluído que, em todos os casos, o objetivo é ancorar átomos de um metal em substratos com nitrogênio, o que evita o movimento e a agregação de átomos do metal. A metodologia de síntese utilizada nesse trabalho, identificada como método químico úmido (do inglês, *wet chemical method*), consiste em um processo que envolve os átomos do metal coordenados com as moléculas orgânicas precursoras, seguido pela carbonização do material, o que permite que a ligação dessa coordenação seja mais forte. É um método considerado robusto com potencial para aplicações práticas, envolve operação simples, de baixo custo e a possibilidade de levar à produção em larga escala. Apesar dos benefícios, é um processo em que a morfologia dos catalisadores fica fora do controle.

Por uma revisão recente da literatura constatou-se a quantidade limitada de estudos prévios sobre a RRCO<sub>2</sub> envolvendo complexos M-N-C, particularmente quando M = Fe (ferro) (FRANCKE; SCHILLE; ROEMELT, 2018). Estudos mostram que o aumento na seletividade da eletroredução de CO<sub>2</sub> para CO está intimamente relacionada ao aumento do número de nitrogênios piridínicos (WU *et al.*, 2016). Esse fato é evidenciado através de cálculos empregando a teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês, *density functional theory*), os quais sugerem que as espécies piridínicas podem ser locais altamente ativos para a RRCO<sub>2</sub>. Além do N-piridínico, os átomos de nitrogênio também podem se encontrar ligados ao carbono na forma de N-grafítico e N-pirrólico (ARJMAND *et al.*, 2016). Considerando os sítios com centros metálicos (M), diferentes tipos de coordenações com átomos de nitrogênio têm sido sugeridos e estes apresentam-se desde como estruturas simples, M-N<sub>2</sub> ou M-N<sub>4</sub>, até mesmo como estruturas com dois centros de sítios metálicos, como M<sub>2</sub>-N<sub>5</sub> (HOLBY *et al.*, 2014; KATTEL; ATANASSOV; KIEFER, 2013). Mesmo para a RRO, a compreensão da atividade eletrocatalítica nesses sítios apresenta diversos aspectos que ainda necessitam ser entendidos e, além disso, esse tipo de estrutura ainda é muito pouco explorada para a RRCO<sub>2</sub> (HUAN *et al.*, 2017; LEONARD *et al.*, 2018; VARELA *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2018a).

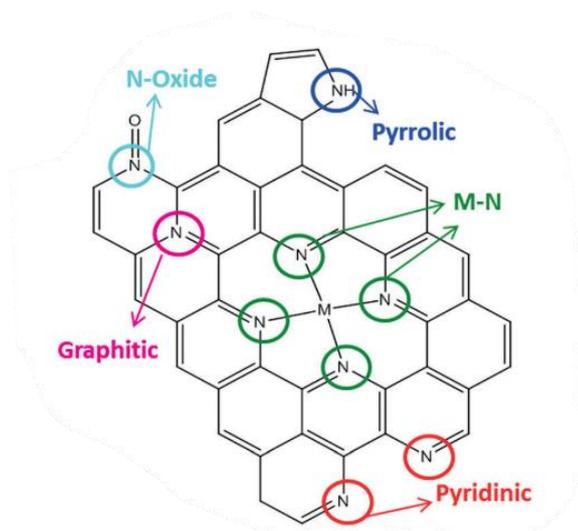
Estudos já realizados no Grupo de Eletroquímica do IQSC-USP (Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo), utilizando estrutura do tipo Fe/C-N mostram resultados promissores frente a eletroredução de  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  para a produção de *syngas* (SILVA *et al.*, 2019). Neste trabalho, a reação foi investigada em soluções de bicarbonato de potássio ( $\text{KHCO}_3$  0,1 M) saturadas com  $\text{CO}_2$ , usando-se um eletrocatalisador formado por Fe/C-N, que corresponde a um material de carbono dopado com nitrogênio contendo ferro, sendo a dopagem feita por tratamento térmico em atmosfera de gás amônia ( $\text{NH}_3$ ) do carbono na presença do complexo de Fe e um ligante nitrogenado  $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(2,4,6\text{-Tris}(2\text{-piridil})\text{-}1,3,5\text{-triazina})_2]^{2+}$  (ilustrado na Figura 3, *item 2.1. Síntese dos catalisadores*), e preparado para conter 20% m/m de Fe/C. Foram observadas elevadas eficiências faradaicas de conversão de  $\text{CO}_2$  em CO que variaram entre 40 até 65% para densidades de corrente decrescentes, enquanto a correspondente eficiência para a geração de  $\text{H}_2$ , variou de 60 a 35% no mesmo intervalo de corrente, o que confirma a formação pouco significativa de qualquer outro produto. Uma característica deste catalisador é de que se trata de um material bastante heterogêneo, contendo carbono com grupos de nitrogênio grafítico e piridínico em contato com nano-aglomerados de ferro. Em certas regiões da amostra, estes são encontrados na forma  $\text{FeON}_x$  altamente dispersa, enquanto que em outras regiões o ferro forma nanopartículas cristalinas muito maiores que as anteriores que são formadas por um núcleo contendo nitreto de ferro e superfície contendo oxi-nitreto deste metal. Ação eletrocatalítica seletiva para a formação de CO foi atribuída à fase de N-grafítico em presença dos aglomerados menores de Fe, enquanto que a formação de  $\text{H}_2$  deve ser seletivamente feita pelas nanopartículas de Fe oxi-nitretadas.

Deve ser enfatizado que neste trabalho não foi explorado o efeito da natureza do complexo Fe-C-N extensivamente explorados para a RRO, bem como do teor de Fe no catalisador Fe/C-N, que em função dos resultados discutidos acima, pode desempenhar papel fundamental na distribuição de produtos ao longo da  $\text{RRCO}_2$  (RÊGO *et al.*, 2019, 2018). Outro ponto fundamental ainda não inequivocamente esclarecido é o efetivo papel das fases segregadas de Fe presentes no catalisador investigado na distribuição dos produtos da reação, que é função do potencial. Ademais, novas distribuições de fases poderiam ser originadas em outras condições de síntese do catalisador, que incluem uso de outros complexos precursores para

nitretação, a adição de surfactantes e agentes para formação de micelas, solventes, temperatura de pirólise, entre outros. Ressalta-se que essa discussão sobre o processo dinâmico envolvido dos sítios ativos M-Nx durante as reações catalíticas, apesar de ser raramente relatado, é um ponto crítico para uma boa compressão do mecanismo de reação catalítica, sendo um fator de orientação para produção de catalisadores altamente eficientes (YANG *et al.*, 2021).

Partindo deste questionamento, foi proposto nesse trabalho a alteração do teor de Fe (discutido a frente em *Resultados: Estudos dos catalisadores para RRCO2*), com a utilização de menores teores visando duas questões fundamentais para a síntese desses materiais: garantir uma excelente dispersão do metal no precursor e prevenir a agregação do metal durante a pirólise (LUO *et al.*, 2021). Esse é um aspecto fundamental para a formação e a estabilização dos grupos indicados como sítios ativos dos materiais, conforme ilustrados na Figura 1.

Figura 1 - Modelo estrutural dos átomos de nitrogênio em vários ambientes químicos de um catalisador N-C.



Fonte: VARELA *et al.* (2015).

É indicado na literatura que a RRCO<sub>2</sub> envolvendo materiais do tipo M-N-C tem um potencial de *on-set* de -0,4 V vs. ERH, para metais como Fe, Mn e Co, e maiores potenciais para os de Cu e Ni. O fato se deve à etapa limitante da reação, que é atribuída por simulações à primeira transferência de elétrons e de acoplamento de próton da RRCO<sub>2</sub>:  $\text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{HCOO}^*$  (JU *et al.*, 2017). O próximo passo da

reação abre a possibilidade de formação de uma gama de produtos e é de difícil previsão e análise pelos estudos de simulações. Também, devido à variação da composição/estrutura do catalisador, a alterações do eletrólito e do sistema situacional do que é estudado (velocidade de rotação do eletrodo e velocidade de varredura da análise), diferentes produtos podem ser formados. Isto resulta em pesquisas, que apesar de certa similaridade, geram resultados diferentes, como é enfatizado em revisões (FRANCKE; SCHILLE; ROEMELT, 2018; QIAO *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2020).

Dentre eles, destaca-se a possível formação de formiato, que tem um efeito prático comercial sobre a  $\text{RRCO}_2$ , por ser um produto líquido, o que facilita o transporte, o armazenamento e o manuseio. Ainda, comparando com produtos alcoólicos, ele é superior já que não é inflamável ou tóxico. Alguns trabalhos vêm relatando a formação desse produto com eficiência faradaica elevada de 90% em materiais de Sn, Pb e Sb com sobrepotenciais de -1,4 V vs. ERH, competindo com a formação de  $\text{H}_2$  em menores sobrepotenciais (RASUL *et al.*, 2019; XIANG *et al.*, 2020; ZHANG; CO, 2020; ZHU *et al.*, 2018).

Outros trabalhos que estudam o TPTZ como ligante nitrogenado para  $\text{RRCO}_2$  também indicam bons resultados para a formação de formiato (QIAO *et al.*, 2014). Em estudos de Arana *et al.* (1992; CHIERICATO *et al.*, 2000) são avaliados diversos ligantes nitrogenados, entre eles o TPTZ, mas que não recebeu destaque no trabalho. Ainda assim, são estudos que representam o potencial da utilização de complexos de metais de transição com ligantes nitrogenados para  $\text{RRCO}_2$ . Paul *et al.* (1998), ao avaliar as formas de síntese envolvendo o complexo nitrogenado de TPTZ com ródio (Rh III), produziu catalisadores com atividade para a  $\text{RRCO}_2$ , bem como observou que a presença de doadores de prótons influencia a rota de reação.

Além destas abordagens para a melhora da atividade e da estabilidade de catalisadores Fe-N-C, estuda-se também otimizar condições e procedimentos de síntese, como comentado anteriormente. Uma delas envolve o desenvolvimento de estratégias de tratamento térmico. É reconhecido que a interação entre o metal de transição e o nitrogênio proveniente de anéis pirrólicos, piridínicos ou grafiticos é um fator importante para a atividade catalítica, porém ainda resta estabelecer o que permanece intacto na coordenação Me-N<sub>4</sub> após o tratamento pirolítico a 800 °C ou em maiores temperaturas (GUPTA *et al.*, 1989). Bezerra *et al.* (2008a) mostram que ao

tratar em diferentes temperaturas catalisadores com o íon complexo de TPTZ e Fe para RRO, tem-se o surgimento de efeitos benéficos ao melhorar a interação entre o complexo e o suporte com o tratamento térmico. Este fenômeno acontece devido à presença do íon Fe, que em vez de estar diretamente envolvido no sítio catalítico, provavelmente atua como um intermediário para promover a decomposição da estrutura TPTZ, sendo o que efetivamente forma os sítios catalíticos ativos.

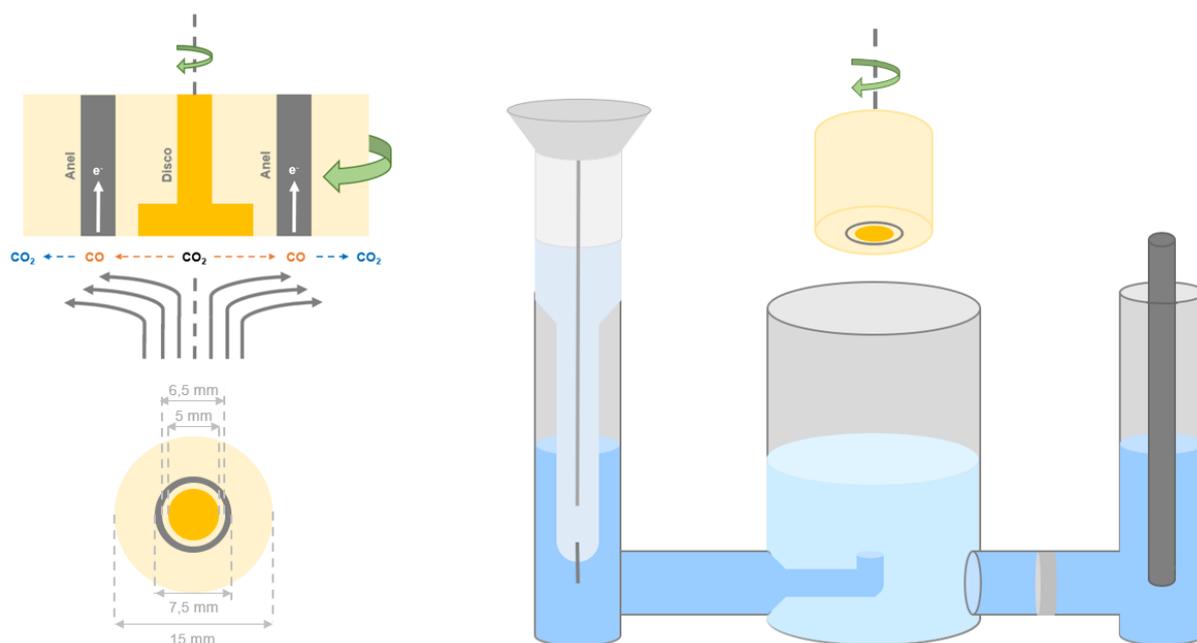
### 1.3. Métodos de análise dos produtos da RRCO<sub>2</sub>

Para caracterização completa da efetividade de um eletrocatalisador para RRCO<sub>2</sub>, é necessário o uso de uma combinação de instrumentos analíticos, visto que os produtos gerados durante a eletrólise podem ser líquidos ou gasosos. Entre as técnicas convencionais estão a cromatografia gasosa (CG) para análises de produtos gasosos; e cromatografia líquida (CL) ou ressonância magnética nuclear (RMN) para produtos líquidos. Apesar de apresentar sensibilidade de detecção suficiente para os produtos da RRCO<sub>2</sub>, elas têm limitação para a investigação das complexidades do processo de degradação de catalisadores dentro de um período, em razão do intervalo entre a geração e a detecção do produto, o que pode variar de 10 minutos para um sistema de GC *on-line*, ou de 30 minutos a várias horas para o de CL ou RMN. Uma solução promissora, que sana essa problemática, está em se trabalhar com a espectrometria de massas eletroquímica diferencial (DEMS *on-line*, do inglês, *on-line differential electrochemical mass spectrometry*), devido ao tempo de análise do produto ser significativamente reduzido, porém há ainda uma dificuldade para alcançar uma eficiente coleta de produto comparável por depender da construção de uma célula eletroquímica complexa (CLARK *et al.*, 2015; DUBÉ; BRISARD, 2005; FRIEBE *et al.*, 1997; GROTE *et al.*, 2014; WASMUS; CATTANEO; VIELSTICH, 1990; ZHANG; CO, 2020).

Diante disso, surge o potencial da técnica do eletrodo disco-anel rotatório (EDAR), cuja configuração está esquematizada na Figura 2. O sistema prioriza a abordagem eletroquímica onde é convenientemente posicionada uma sonda detectora muito próxima da superfície do eletrocatalisador, visando reduzir o tempo de atraso entre a geração e a detecção do produto e permitir o monitoramento da distribuição do produto em tempo real (ZHANG; CO, 2020). O EDAR é uma técnica

que foi desenvolvida na década de 1950 por um time de pesquisadores russos e americanos, com o objetivo de investigar intermediários eletroquímicos na RRO, assim como boa parte das pesquisas que se seguiram (DALTON, 2016). A técnica consiste em um conjunto rotatório contendo um eletrodo de disco circundado por um anel. Neste modo de operação disco/anel, surge o seguinte processo, que pode ser quantificado em menos de 1 minuto: os produtos gerados da RRCO<sub>2</sub> na superfície do eletrodo do disco podem ser detectados eletroquimicamente no eletrodo do anel concêntrico. Isto é favorecido pela condição de convecção forçada, ou seja, a rotação (GOYAL *et al.*, 2020; LATES *et al.*, 2014; WADAS *et al.*, 2017; ZHANG; CO, 2020; ZHANG; PIETRO; LEVER, 1996; ZHU *et al.*, 2018).

*Figura 2 - Esquema do EDAR utilizado nos experimentos eletroquímicos e a operação em que o disco de Au reduz o CO<sub>2</sub> em CO, que é subsequentemente oxidado no anel de Pt. É apresentado também o sistema utilizado para os resultados desse trabalho: célula do tipo H, o eletrodo de referência e o contra eletrodo; cuja composição foi resultado de um longo período de testes como é descrito a frente (item 3).*



Fonte: adaptado de Zhu, *et al.* (2018).

Assim, este método baseia-se em fenômenos hidrodinâmicos, em que a convecção forçada promovida pela rotação é a forma dominante de transporte de massa, a qual determina o fluxo de CO<sub>2</sub> que chega até o eletrodo de trabalho e ao mesmo tempo transporta os produtos formados no disco até o eletrodo do anel (QIAO;

LIU; ZHANG, 2016). Ademais, essa ação em que a rotação move o reagente do seio da solução em direção do disco (onde reage) e os produtos ali formados em direção do anel, evita o acúmulo de bolhas de gás na superfície do eletrocatalisador (ZHANG; CO, 2020).

Um dos desafios dos experimentos da RRCO<sub>2</sub> é investigar a competição entre a formação de H<sub>2</sub>, de CO ou outro produto que ocorre no disco que contém o catalisador. Por isso, neste trabalho foi optado pelo uso de meio neutro, KHCO<sub>3</sub> 0,1 M saturado com CO<sub>2</sub>, para a realização dos estudos. Nestas condições, a reação apresenta algumas vantagens, como mostrado por Spataru *et al.* (2003), que verificaram menor evolução de H<sub>2</sub> neste meio do que em eletrólitos ácidos. Neste sentido, Goyal *et al.* (2020) mostraram que a rotação de um eletrodo de disco de Au também ajuda a diminuir a eficiência da reação de evolução de hidrogênio (REH), relacionando esse fenômeno à regulação de pH que governa a taxa de redução da água na superfície do Au, que se dá pela renovação permanente do eletrólito promovida pela rotação, e que conseqüentemente pode permitir um aumento na seletividade da RRCO<sub>2</sub> para a formação de determinados produtos, no caso do estudo, para CO.

Neste trabalho, a estratégia foi inicialmente utilizar um eletrodo rotatório com o disco de Au e anel de platina (Pt), assim como já foi tratado na literatura, para estabelecer a padronização do sistema experimental (CLARK *et al.*, 2015; DUBÉ; BRISARD, 2005; GROTE *et al.*, 2014; RÊGO *et al.*, 2018; WASMUS; CATTANEO; VIELSTICH, 1990; ZHANG; PIETRO; LEVER, 1996; ZHANG *et al.*, 2018b). O disco de Au foi escolhido pelo fato de que a RRCO<sub>2</sub> já é amplamente conhecida neste material, havendo majoritariamente a produção de CO e de H<sub>2</sub> (CAVE *et al.*, 2017; GOYAL *et al.*, 2020; WADAS *et al.*, 2017; ZHU *et al.*, 2018), apresentando uma eficiência de corrente de ~87% e ~10%, respectivamente, em estudos a potencial de -0,7 V vs. ERH com célula H em solução de KHCO<sub>3</sub> 0,1 M saturado de CO<sub>2</sub> (HORI *et al.*, 1994). E a escolha da Pt para o anel foi motivada, por ser um material amplamente usado como sensor de produtos orgânicos, que no caso do eletrodo de Au é o CO, porém podendo ser qualquer outro produto (AOKI; NOGAMI, 1995; GOYAL *et al.*, 2020; WADAS *et al.*, 2017; ZHANG; PIETRO; LEVER, 1996).

## 1.4. Objetivos

O objetivo deste trabalho foi o estudo da  $\text{RRCO}_2$  em soluções de  $\text{KHCO}_3$  saturadas com  $\text{CO}_2$ , em eletrocatalisadores compostos por Fe/C-N formados por pó carbono (Black Pearls® 2000) na presença do complexo precursor para nitretação,  $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}$ , com teores de Fe entre de 1 a 20% em massa.

Para execução da pesquisa, foram alinhados os seguintes objetivos específicos:

- Sintetize e avaliação dos materiais com caracterização detalhada deles por várias técnicas físico-químicas, entre elas análises termogravimetria, difração de raio X, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, associadas a espectroscopia de energia dispersiva por raios X e espectroscopia de fotoelétrons de raios X;
- Obtenção de catalisadores compostos por um metal de transição em complexo nitrogenado com características desejadas para a  $\text{RRCO}_2$ , avaliando a presença dos sítios ativos e regiões sem aglomeração do metal;
- Comparação dos resultados com a literatura a partir dos diferentes teores de Fe, indicando os possíveis efeitos;
- Estudo e validação da técnica de EDAR para estudos de  $\text{RRCO}_2$ , tendo em vista sua maior facilidade e rapidez de operação em relação a sobre outros métodos de análise. Otimizar esse procedimento com eletrodos conhecidos na literatura;
- Desenvolvimento de uma metodologia baseada nos resultados eletroquímicos em EDAR para identificar os produtos e quantificar a eficiência faradaica dos materiais frente a  $\text{RRCO}_2$ .

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Para a execução do estudo proposto, os trabalhos foram iniciados com o desenvolvimento e a otimização dos processos de síntese dos catalisadores Fe/C-N. Estes materiais foram caracterizados por meio de diversas técnicas, incluindo análises termogravimétricas, difração de raio X, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão e espectroscopia de fotoelétrons de raios X.

Para a caracterização eletroquímica dos catalisadores, procedeu-se inicialmente ao estudo de detecção dos produtos da  $RRCO_2$ , por meio da técnica do EDAR, com um eletrodo de trabalho de disco de Au e anel de Pt. A fase seguinte envolveu aplicar essa metodologia para estudar os catalisadores preparados, além da realização de análises complementares dos produtos formados, feitas por DEMS *on-line*. Estas técnicas também têm sido usadas na literatura para se identificar e quantificar os produtos formados nas reações eletródicas, visando em particular estabelecer o rendimento faradaico da  $RRCO_2$  em distintos materiais catalíticos.

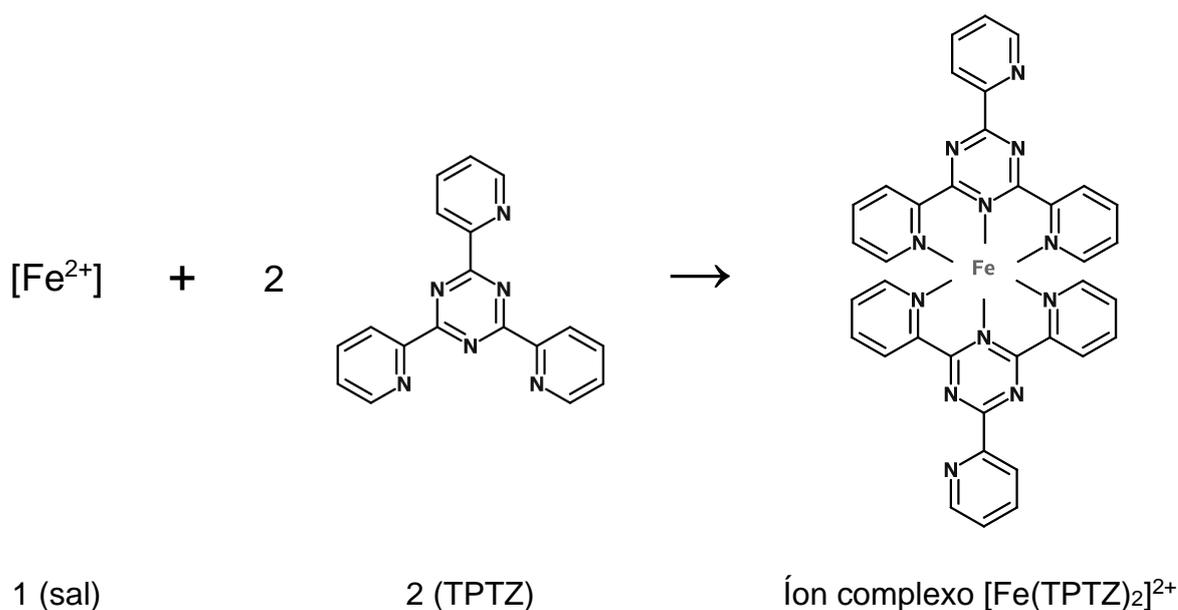
### 2.1. Síntese dos catalisadores

A preparação dos catalisadores Fe/C-N foi baseada na metodologia já empregada em trabalhos prévios, utilizando um complexo piridina/triazina (RÊGO *et al.*, 2019, 2018; SILVA *et al.*, 2019). Os materiais foram sintetizados com 1, 2, 5, 10 e 20% (m/m) de Fe em relação ao carbono. O método consistiu em, primeiramente, formar o íon complexo de Fe e TPTZ, o  $[Fe(2,4,6-Tris(2-piridil)-1,3,5-triazina)_2]^{2+}$ , ilustrado na Figura 3. Para tal, foi preparado uma solução com 117,5 mg do ligante nitrogenado, o TPTZ ( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich), em meio alcoólico (17 mL de etanol/metanol,  $\geq 99\%$ , Panreac) acidulado com HCl 0,2 M (3 mL; 37%, Panreac), que é adicionado ao processo para auxiliar a solubilização do composto. A fim de estudar uma das rotas de síntese e a fixação do complexo no suporte de carbono, o solvente da síntese foi alterado entre etanol e metanol. Essa suspensão é adicionada a uma solução aquosa do sal precursor de ferro (70,2 mg de  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , sulfato de amônio e ferro; 98,5-101,5%, Alfa Aesar), mantendo-se a relação estequiométrica entre metal e ligante, ou seja, entre (Fe:TPTZ) de 1:2,1 (COLLINS; DIEHL; SMITH, 1959). A mistura foi mantida sob agitação por 2 horas para completar a reação,

seguida pela adição de 190 mg do suporte, o carbono nanoparticulado BP (Black Pearls® 2000, Cabot), para então ser deixada em agitação por mais 24 horas. O carbono adicionado foi apenas macerado para sua adição, sem a realização de qualquer tratamento prévio. Os valores de massa indicados estão considerando o processo para o material com 5% de Fe. Posteriormente, a suspensão foi mantida em um banho termostático a 90 °C para evaporação total dos solventes. Por fim, o pó resultante foi transferido para um cadinho de cerâmica para realizar um tratamento de pirólise do material, cujas condições ideais, segundo a literatura para a RRO (BEZERRA *et al.*, 2008a; RÊGO *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2019) e para RRCO<sub>2</sub> (ZHANG *et al.*, 2018a), é manter o condicionamento de 800 °C em atmosfera de NH<sub>3</sub> por 3 horas, com rampa de temperatura de 5 °C min<sup>-1</sup>. Porém, enquanto a medida eletroquímica em EDAR não estava otimizada, apenas foi tratado o material com o teor de Fe de 5% em uma atmosfera inerte de gás nitrogênio (N<sub>2</sub>), o que serviu para comparação com os materiais tratados em atmosfera de NH<sub>3</sub>.

Como um dos objetivos do trabalho foi investigar as rotas para a preparação de catalisadores Fe/C-N e a caracterização detalhada deles, de forma a se assegurar a produção dos materiais com as características desejadas, foi estudado maneiras de aumentar a fixação de TPTZ ao catalisador. A priori, esse processo foi realizado ao implementar o uso do metanol como solvente na produção do catalisador.

Figura 3 - Esquema da síntese do íon complexo formado de TPTZ e Fe.



Fonte: adaptado de Rêgo, *et al.* (2019).

## 2.2. Caracterização dos catalisadores

### 2.2.1. Análise termogravimétrica

As ATG foram realizadas no analisador termogravimétrico TGA/DSC (Mettler Toledo) para determinar o comportamento térmico do íon complexo formado pelo Fe e TPTZ. As amostras foram aquecidas a  $5/10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  da temperatura ambiente até  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  com fluxo de  $50\text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$ . Os catalisadores não pirolisados e os materiais precursores usados na síntese foram também submetidos à análise.

Nos estudos preliminares, observou-se uma quantidade de perda de massa inicial significativa associada a resíduos da síntese, em temperaturas de até  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Portanto, para melhorar os cálculos das estimativas de composições dos materiais, foi realizado um pré-tratamento nas amostras que são submetidas a esta análise. O pré-tratamento consistiu em manter o material em estufa a  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 16 horas. Observou-se uma diferença de perdas iniciais de  $\sim 6\%$ , então mantivemos o processo e não colocamos esses resultados iniciais na sessão de discussão desse documento. Outras variações do material apenas com Fe ou TPTZ e carbono foram sintetizadas para comparações das curvas de ATG. Os materiais, nomeados de Fe/C e TPTZ-C, foram produzidos seguindo o mesmo procedimento, em igual proporção e precursores, apenas eliminando o a etapa da formação do complexo.

### 2.2.2. Difração de raios X

A difratometria de raio X foi utilizada a fim de estabelecer a natureza das espécies cristalinas presentes nos materiais. Nos experimentos iniciais, foi usado o equipamento da marca Rigaku Rotaflex®, modelo UltimaIV, operando com radiação incidente com comprimento de onda igual a  $1,5406\text{ \AA}$  correspondente à banda  $\text{K}\alpha\text{Cu}$ . Os difratogramas foram coletados no intervalo de  $2\theta$  entre  $10$  a  $90^{\circ}$ , sendo usada uma velocidade de varredura de  $1^{\circ}\text{ min}^{-1}$ .

As principais informações esperadas são a formação de possíveis domínios cristalinos presentes na amostra e indicação da largura a meia altura dos picos de difração de uma determinada fase que é associada ao seu tamanho médio de cristalito (TMC), o que pode ser estimado pela equação de Scherrer (HARGREAVES, 2005, 2016). Entretanto, esse resultado não pôde ser estimado para os nossos experimentos devido as medidas muito ruidosas, surgindo a necessidade de

refiná-las. Isto motivou a realização das medidas em outro equipamento: difratômetro de raios X da marca Bruker, modelo D8 Advance, sob o mesmo condicionamento anterior. Mesmo assim, como será discutido no próximo item, apenas com um dos materiais foi obtido sinais identificáveis.

### *2.2.3. Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, associada à espectroscopia de energia dispersiva por raios X*

As técnicas microscópicas foram utilizadas para visualização do material, permitindo aferir acerca da presença e do tamanho médio das partículas, além da distribuição dos elementos impregnados no suporte de carbono. Vinculado às microscopias, foi utilizado o acessório de EDS, que permite identificar e mapear os elementos químicos presentes na amostra. Os equipamentos utilizados têm certas limitações dado o tamanho dos materiais analisados, apesar disso, as análises, que têm característica exploratórias, tiveram grande utilidade.

Para o microscópio eletrônico de varredura (Zeiss®, modelo LEO 440), as amostras em pó foram dispostas em uma fita de alumínio presas em um suporte. As análises de MET foram realizadas no microscópio eletrônico de transmissão da marca JEOL, modelo 2010 JEM2100, com um filamento LaB<sub>6</sub> e operando com voltagem de aceleração de 200 kV. A preparação da amostra consistiu na suspensão do material catalítico em álcool isopropílico; uma alíquota desta suspensão foi adicionada sobre a grade de microscopia, em filme fino do catalisador, que foi seco em dessecador por 24 h.

### *2.2.4. Espectroscopia Raman*

O sistema de microscopia Raman utilizado (LabRAM HR Evolution, Horiba®) consiste em um microscópio óptico acoplado a um espectrômetro. O microscópio é equipado com três objetivas com ampliação de 5x, 10x e 100x. Três comprimentos de onda foram testados, 473, 633 e 785 nm, porém foram obtidos espectros com menos ruídos por luminescência ou sem queima da amostra para o de 633 nm, na potência utilizada de 25 a 30 mW. Os espectros foram adquiridos em temperatura ambiente, sendo as amostras dos catalisadores, na forma de pós, colocadas em uma lâmina de vidro. As medidas foram obtidas com uma faixa de espectro de 300 a 3500 cm<sup>-1</sup>, após ao ajuste do foco manual sobre cada amostra. O objetivo foi visualizar, nessa faixa de

espectro, as regiões características do carbono, além de realizar explorações acerca do complexo de Fe nitrogenado visado na síntese.

#### 2.2.5. Espectroscopia de fotoelétrons de raios X

As análises para os catalisadores selecionados foram realizadas em um equipamento de XPS ThermoFisher Scientific, modelo K-alpha+. Passos de energia de 1 eV foram usados para os espectros de inspeção (*survey*) e para os espectros de alta resolução foram utilizados passos de 0,1 eV para o C1s e 0,05 eV para o N1s e Fe2p. As linhas de base dos envelopes foram determinadas pelo método de Shirley (VÉGH, 2006) e cada pico foi simulado usando os perfis de combinação Gauss-Lorentz (GL30). As análises foram realizadas na Central Experimental Multiusuário da Universidade Federal do ABC (CEM, UFABC).

### 2.3. Experimentos eletroquímicos

Neste trabalho, foram realizadas medidas eletroquímicas de varredura linear, de voltametria cíclica e de cronoamperometria usando a técnica do EDAR. Os experimentos foram realizados com um bipotenciostato PGSTAT108N (Autolab) e um sistema rotatório da Pine Instrumentação, no qual era incorporado o eletrodo de trabalho. O sistema sofreu algumas alterações durante a pesquisa e uma delas foi o modelo de célula utilizada, sendo que inicialmente era trabalhado em uma célula eletroquímica convencional, o que foi trocado posteriormente por uma célula de três compartimentos (célula tipo H), conforme esquematizada na Figura 2 (FU *et al.*, 2016), juntamente com os outros elementos que compõem o sistema. O eletrodo de referência utilizado foi o de  $\text{Ag}^0/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$  (preparado com HCl 0,1 M e mantido em KCl 3 M) associado a um capilar de Luggin; foi usada uma placa de grafite (G) como contra eletrodo. As medidas foram realizadas em eletrólito com pH próximo ao neutro: uma solução de  $\text{KHCO}_3$  0,1 M (pureza 99,7%, Sigma-Aldrich), que foi saturada e mantida sob fluxo constante de argônio (Ar) (pH = 8,4) para algumas das medidas com o intuito de comparação e caracterização da superfície dos eletrodos, e, em outros, de  $\text{CO}_2$  (pH = 6,9) (pureza 99,99%, White Martins) para as medidas de  $\text{RRCO}_2$ . Os resultados foram apresentados em escala do ERH (eletrodo reversível de hidrogênio) adicionando o valor da diferença de potencial entre o eletrodo de

$\text{Ag}^0/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$  e um ERH recém preparado com o mesmo eletrólito da célula eletroquímica, para ambas as atmosferas utilizadas.

Utilizou-se uma configuração do EDAR com um disco de Au (com área de  $0,196 \text{ cm}^2$ ) e anel de Pt (com área de  $0,110 \text{ cm}^2$ ) (Pine Instrumentação) objetivando a otimização do sistema e estabelecer uma base de comparação para as medidas com os catalisadores sintetizados. O Au é reconhecido como um metal bastante ativo para a  $\text{RRCO}_2$ , enquanto a Pt foi usada para sensoriar os produtos dessa reação, que em sua maioria seria CO, como comentado anteriormente (GOYAL *et al.*, 2020; WADAS *et al.*, 2017; ZHANG; PIETRO; LEVER, 1996). Todos os resultados obtidos no eletrodo de anel foram corrigidos pela eficiência de coleta de 25,6% informada pelo fabricante (PINE RESEARCH INSTRUMENTATION, 2021).

Após uma fase de testes, foi possível obter resultados coerentes para as leituras de oxidação de CO na Pt para a técnica do EDAR. Para isso, algumas condições foram investigadas durante o trabalho e estão discutidas com maiores detalhes nos resultados, no item 3.2.1. Otimização das análises eletroquímicas em EDAR para  $\text{RRCO}_2$ . A seguir descreve-se as especificações do condicionamento final para os experimentos. A limpeza do sistema consiste em deixar a célula com ácido nítrico 1 M durante a noite anterior à medida, seguido por borbulhamento de água fervente Milli-Q® por 15 minutos e para o eletrodo de trabalho, uma limpeza com isopropanol nas partes desmontáveis do sistema do EDAR. Na célula, foi disposto 120 mL do eletrólito, ou seja,  $\text{KHCO}_3$  (0,1 M) que foi previamente tratado com uma resina trocadora de íons para a remoção de impurezas. A célula é aquela descrita na Figura 2, que evita que resíduos do produto gerado no contra eletrodo sejam transportados ao eletrodo de trabalho pelo fluxo convectivo gerado pelo sistema rotatório.

A metodologia para o tratamento do eletrólito é adaptada do material disponível pela fabricante (BIO-RAD LABORATORIES, 2017) e do trabalho de Wuttig, Surendranath (2015), que demonstrou a manutenção da eficiência faradaica do eletrodo de Au em um sistema similar. O processo consistiu em realizar um pré-tratamento com ácido na resina Chelex® 100, seguido pela correção do pH, para posterior mistura com o eletrólito de  $\text{KHCO}_3$ . É utilizada uma proporção adequada de resina em relação ao eletrólito para confirmação da limpeza do mesmo; portanto para 500 mL de eletrólito a ser purificado, foram usados 3 g da resina. Essa quantidade foi

previamente deixada em agitação por 12 horas em uma solução de HCl 1 M, seguida por uma lavagem com 5 L de água. Posteriormente, a resina foi colocada em uma solução de NaOH 1 M (pureza 99,99%, Sigma-Aldrich) sob agitação e aquecimento a 50 °C por 12 horas, seguida pelo mesmo processo de lavagem com 5 L de água. A resina tratada foi então colocada em agitação com o eletrólito por 24 horas.

Os experimentos de EDAR são baseados na aplicação de um potencial de redução de CO<sub>2</sub> no disco de Au, enquanto é realizada a varredura de voltametria no anel de Pt, em um intervalo esperado de oxidação dos produtos formados. Essa polarização acontece durante 10 segundos, sendo aplicado no eletrodo de Au potenciais negativos visando a ocorrência da RRCO<sub>2</sub> (-0,4 até -1,0 V vs. ERH, com intervalos de 0,1) e na Pt, de 0,4 V vs. ERH, para posterior varredura de potencial no eletrodo de Pt, enquanto o de Au continua polarizado nesse potencial fixo. Os resultados são apresentados no formato de uma cronoamperometria para o disco de Au e a primeira varredura anódica da voltametria cíclica para o anel de Pt.

Para as medidas realizadas em atmosfera de Ar, a saturação foi obtida em 20 minutos de borbulhamento, e para a de CO<sub>2</sub>, foi injetado o gás por 30 minutos; sendo que a entrada de gás em solução foi mantida ao longo dos experimentos. Dependendo do objetivo da análise, variou-se os parâmetros da velocidade de varredura do potencial e de rotação do eletrodo de trabalho. Diversos testes foram realizados, alterando as velocidades de varredura entre 10, 25, 50, 75, 100, 125 e 150 mV s<sup>-1</sup>. Realizaram-se medidas sem rotação ou sob rotação constante de 400, 900, 1600 e 2500 rpm, sendo que as análises com rotação de 1600 rpm resultaram as mais estáveis e consistentes entre si, apresentando curvas voltamétricas visualmente mais claras para detecção dos picos de oxidação de CO e do formiato, assim como demonstrado na literatura (ZHANG; CO, 2020; ZHANG; PIETRO; LEVER, 1996; ZHU *et al.*, 2018). Especulou-se que essa velocidade é ideal por permitir o tempo mínimo necessário para limpeza do eletrodo, levando o produto da redução no eletrodo do disco para o eletrodo do anel, e máximo para não haver alguma interferência mecânica do aparelho, tendo em vista a alta sensibilidade do anel.

A configuração do eletrodo para as análises com o catalisador sintetizado envolveu a substituição do disco de Au por um disco de carbono vítreo (CV, com área de 0,196 cm<sup>2</sup>). O procedimento de preparação do eletrodo de trabalho para as medidas com catalisador implicou na deposição de 23 µL de uma suspensão do

catalisador, para obter uma carga de catalisador de  $0,57 \text{ mg}_{\text{cat}} \text{ cm}^{-2}_{\text{disco}}$  (JAOUEN *et al.*, 2018; RÊGO *et al.*, 2019). A deposição foi realizada a partir da repetição da aplicação de  $4,6 \text{ } \mu\text{L}$  por 5 vezes, baseado em testes práticos para identificação do volume apropriado para homogeneização da camada catalítica. Essa suspensão foi preparada da seguinte forma: 10 mg do material foram adicionados em  $2000 \text{ } \mu\text{L}$  de álcool isopropílico ( $\geq 99,8\%$ , Honeywell) e submetido a agitação no ultrassom por 20 minutos até homogeneização, seguido pela adição de  $45 \text{ } \mu\text{L}$  de Nafion 5% (DuPont, Sigma-Aldrich), referente a 21% (m/m) de catalisador, deixando por mais 20 minutos em agitação.

Uma análise qualitativa da EF dos materiais preparados foi realizada fundamentada nos resultados em EDAR, partindo do raciocínio que ela poderia ser calculada para um determinado produto baseada na quantidade gerada no disco e na carga da resposta voltamétrica do anel, de acordo com a lei de Faraday (GOYAL *et al.*, 2020; ZHU *et al.*, 2018). Assim, a EF foi calculada da relação da concentração de produtos oxidados no eletrodo do anel pela concentração obtida a partir da carga coulômbica circulada no eletrodo de disco. A primeira concentração foi dada a partir de uma curva de calibração do anel de Pt para diferentes concentrações do produto formado que foi identificado na  $\text{RRCO}_2$ , o íon formiato. A segunda concentração, identificada como concentração teórica, foi calculada a partir da corrente média da cronoamperometria no eletrodo do disco, aplicando a lei de Faraday, e dividindo pelo volume aproximado da camada de difusão sob o eletrodo. As equações e valores utilizados nesse cálculo estão apresentados no desenvolvimento do trabalho, item 3.2.2. Estudos dos catalisadores para  $\text{RRCO}_2$ . Assim como as curvas de calibração da relação da área do pico de oxidação com as concentrações de  $0,010$  até  $0,020 \text{ M}$  de formiato de sódio ( $\text{HCOONa}$ , pureza 97%, Sigma-Aldrich) para as velocidades de varredura de  $25$  e  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Complementar ao resultado em EDAR, o material com 5% ( $m_{\text{Fe}}/m_{\text{C}}$ ) foi submetido as técnicas de DEMS, com o objetivo de se detectar a formação de outros produtos. Da  $\text{RRCO}_2$  que não foram observados pela técnica anterior. Para isso, foi utilizado o equipamento do DEMS de forma análoga à reportada em trabalhos anteriores (BALTRUSCHAT, 2004; SILVA *et al.*, 2019; SOUZA; LIMA, 2021), utilizando-se um sistema eletroquímico acoplado a um espectrômetro de massas OmniStar™ GSD 320 (Gas Analyzer, Pfeiffer Vacuum). A preparação do eletrodo de

trabalho consiste na deposição do material sobre um papel de carbono (E-TEK Spectracorp Carbon Paper, Macroporous Flow Field 2050-A-2025, 20 wt.% Wet Proofing - PTFE, 10 mm de diâmetro) que foi previamente pressionado com uma membrana de PTFE (Gore-Tex®, tamanho de poro de 0,02  $\mu\text{m}$  e 50  $\mu\text{m}$  de espessura) que confere resistência mecânica ao papel de carbono. A suspensão catalítica foi produzida com a seguinte proporção: 1 mg de material, 200  $\mu\text{L}$  de isopropanol e 4,7  $\mu\text{L}$  de Nafion. Essa tinta foi sonificada seguindo a mesma metodologia para a técnica anterior. A suspensão foi então depositada sobre o papel de carbono, em adições de 10 em 10  $\mu\text{L}$ , aguardando a secagem da suspensão antes de cada adição ( $t \sim 3$  min). O sistema da medida foi mantido, como no EDAR, em relação ao eletrólito, eletrodo de referência e o contra eletrodo, assim como o objetivo da medida: monitoramento *on-line* dos produtos gerados/consumidos durante a  $\text{RRCO}_2$ . Para esta medida, o conjunto que consiste no eletrodo de trabalho é posicionado no topo de uma fita de aço inoxidável em uma peça de Teflon para sua fixação do eletrodo, sendo o contato elétrico do sistema realizado com uma placa de titânio (SOUZA; LIMA, 2021). Os compostos voláteis produzidos foram monitorados através de valores selecionados de massa/carga ( $m/z$ ), sendo que para as espécies gasosas  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ , os valores foram 2, 28 e 44, respectivamente. Além dessas espécies, são monitorados metano em  $m/z = 15$ , eteno com  $m/z = 26$  e por fim,  $m/z = 31$ , que é referente à fragmentação de álcoois, como metanol ou etanol.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Caracterização físico-química

##### 3.1.1. Análise termogravimétrica

Um dos objetivos do trabalho foi investigar a rota para a preparação de catalisadores Fe/C-N e a caracterização detalhada deles, de forma a se assegurar a produção dos materiais com as características desejadas, compreendendo fixação do nitrogênio, para a conseqüentemente formação dos grupos indicados como sítio ativo dos catalisadores, como por exemplo, regiões contendo sítios Fe-N distribuídos, sem haver aglomeração de metal.

Apesar de que na literatura existem resultados promissores para este catalisador para a promoção das reações eletroquímicas de redução de O<sub>2</sub> e de CO<sub>2</sub> (BEZERRA *et al.*, 2008a; RÊGO *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2018a), inicialmente neste trabalho, buscou-se responder uma questão relativa à fixação do nitrogênio do TPTZ no catalisador durante o tratamento térmico. Isto é bastante relevante em função do fato de que o composto apresenta temperatura de ebulição menor do que aquela usada no tratamento térmico. Segundo a fabricante (ALDRICH, 2020), a temperatura de ebulição está entre 247-249 °C, o que se estende até decomposição completa em 400 °C. Para este estudo, utilizou-se análise TG, sendo que um dos objetivos foi relacionar a massa restante de TPTZ no catalisador obtida pelas curvas do decaimento da massa com o aumento da temperatura. Os experimentos iniciais, apresentados na Figura 4a, envolveram os materiais precursores do catalisador: o carbono BP, o TPTZ e o sal precursor de Fe. Depois foram estudados os materiais sintetizados sem o complexo (TPTZ-C e Fe/C) e o material resultante prévio ao tratamento pirolítico (denominado aqui de Fe/C-N), apresentados na Figura 4b.

Nesses testes, as comparações são feitas com os materiais sintetizados baseadas no cálculo do material com 5% de Fe em massa em relação ao carbono. A relação dos materiais preparados para estas investigações, suas abreviações e composições nominais estão apresentadas na Tabela 3. Vale lembrar que além desses materiais foram sintetizados catalisadores com massas de Fe de 1, 2, 10 e 20% (m/m), que também foram caracterizados por ATG.

Tabela 3 - Relação dos materiais investigados antes da pirólise por ATG, nomenclatura e valores teóricos das porcentagens em massa dos componentes nas misturas de síntese.

Material sintetizado	% C	% TPTZ	% precursor de Fe	% Fe sobre a massa total	% Fe sobre a massa de C
TPTZ-C <sup>(a)</sup>	61,8	38,2			
Fe/C <sup>(b)</sup>	73,0		27,0	3,8	5,0
Fe/C-N_1% <sup>(c)</sup>	84,1	10,0	6,0	0,8	1,0
Fe/C-N_2% <sup>(d)</sup>	72,3	17,3	10,4	1,5	2,0
Fe/C-N_5% <sup>(e)</sup>	50,3	31,1	18,6	2,6	5,0
Fe/C-N_10% <sup>(f)</sup>	32,4	42,3	25,3	3,6	10,0
Fe/C-N_20% <sup>(g)</sup>	17,6	51,6	30,8	4,4	20,0

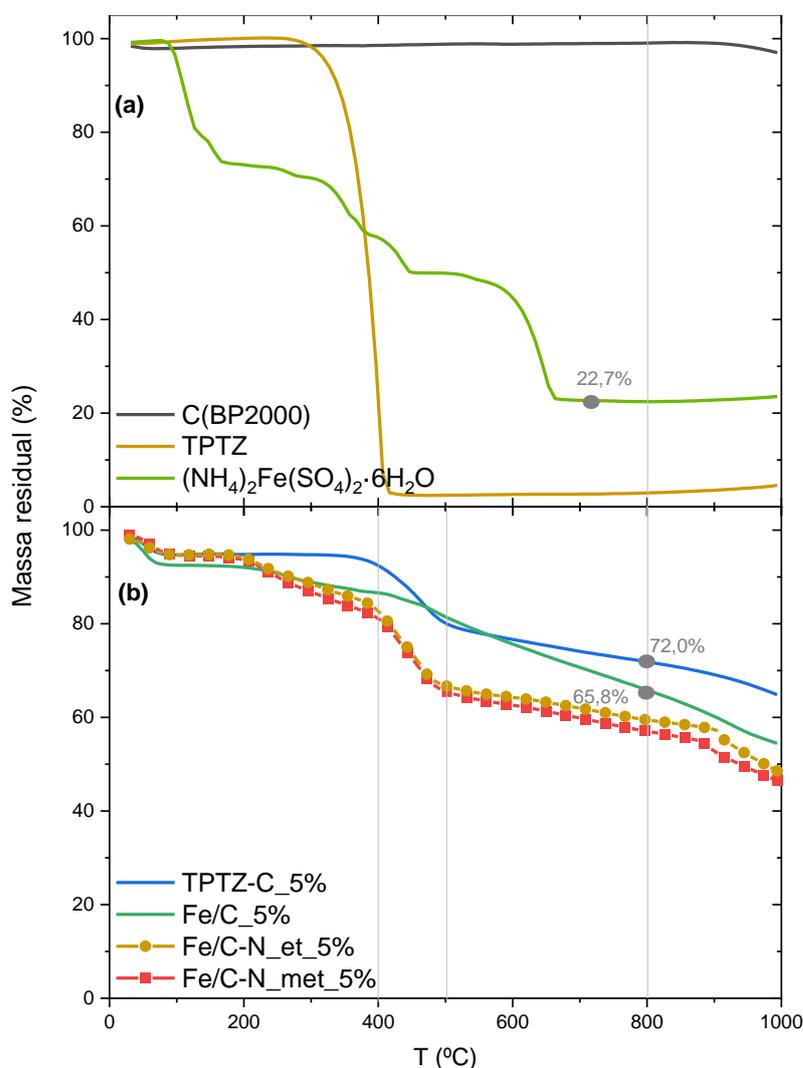
- (a) Mistura de TPTZ com carbono, baseado nas proporções do material com 5% ( $m_{Fe}/m_C$ )  
 (b) Mistura de  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  com carbono, na relação de 5% ( $m_{Fe}/m_C$ )  
 (c) Mistura formada por  $[Fe(TPTZ)_2]^{2+}$  e carbono, na relação de 1% ( $m_{Fe}/m_C$ )  
 (d) Mistura formada por  $[Fe(TPTZ)_2]^{2+}$  e carbono, na relação de 2% ( $m_{Fe}/m_C$ )  
 (e) Mistura formada por  $[Fe(TPTZ)_2]^{2+}$  e carbono, na relação de 5% ( $m_{Fe}/m_C$ )  
 (f) Mistura formada por  $[Fe(TPTZ)_2]^{2+}$  e carbono, na relação de 10% ( $m_{Fe}/m_C$ )  
 (g) Mistura formada por  $[Fe(TPTZ)_2]^{2+}$  e carbono, na relação de 20% ( $m_{Fe}/m_C$ )

Fonte: autoria própria.

Na Figura 4a, nota-se que a curva de ATG obtida para carbono em atmosfera inerte não evidencia haver perdas associadas à decomposição deste componente em todo o domínio de temperatura investigado. Já no caso do TPTZ verifica-se perda total da amostra no intervalo de temperatura entre ~300 e ~400 °C, indicando total evaporação/decomposição do produto, conforme esperado devido a sua temperatura de ebulição se situar nesse intervalo. Para o precursor do Fe, primeiramente ocorrem os processos de perda de massa associados a remoção de água de hidratação e à decomposição dos grupos amônio e sulfato. As análises dessas curvas se fazem importantes para a discussão dos materiais sintetizados da Figura 4b. Para estes, existem as perdas iniciais até 150 °C, que estão relacionadas com água de hidratação e outros solventes residuais da síntese, e amônia. Nos materiais com Fe, nota-se que essa inclinação é ligeiramente mais pronunciada, assim como é observado para o precursor de Fe. Em materiais que contêm TPTZ, em correspondência com o material puro, há o decaimento em torno de 400 °C. No entanto, o precursor de Fe também apresenta essa característica, uma perda de massa entre 250-400 °C, relacionada a decomposição do sulfato de amônio. Pontua-se também a presença nesta amostra (Figura 4a) de uma última perda de massa do precursor em ~600 °C, que pode significar a decomposição de ácido sulfúrico ou de produtos similares que foram

formados durante o processo (SONG *et al.*, 2013; TIZZONI *et al.*, 2015). Com esse comportamento, na curva de Fe/C-N, nota-se um declínio mais suave ao redor de 400 °C do que no material sem Fe (TPTZ-C), embora o material de Fe/C não apresente uma região característica de perda de massa, por sofrer uma redução de massa contínua.

Figura 4 - ATG dos (a) materiais precursores de carbono Black Pearls® 2000, sal de Fe e TPTZ; (b) e de dois materiais sintetizados, um composto de TPTZ suportado em carbono e outro um catalisador sem tratamento pirolítico. As medidas foram realizadas partindo da temperatura ambiente até 1000 °C, com rampa de temperatura de 10 °C min<sup>-1</sup>, em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>.



Fonte: autoria própria.

Para os materiais na presença de carbono (Figura 4b), nota-se perdas menos abruptas de massa, o que indica certa retenção dos íons dos precursores do complexo

Fe[TPTZ]<sub>2</sub><sup>2+</sup> neste substrato. Esse fato era esperado pois a escolha do carbono como suporte é motivada em vista ao melhor atividade e estabilidade dos eletrocatalisadores, dada as características do carbono de apresentar alta área superficial, porosidade, cristalinidade e alta condutividade elétrica (CARMO *et al.*, 2007). Essas propriedades são responsáveis pelo grau de dispersão e adsorção do complexo e, conseqüentemente, na formação dos sítios catalíticos no material durante o processo de pirólise (BEZERRA *et al.*, 2007, 2008b).

Apesar da menor taxa de decaimento, na curva para Fe/C observa-se que a perda de massa permanece operante até o final da varredura de temperatura, o que significa a ocorrência de remoção lenta, porém progressiva dos resíduos. Para o precursor de Fe, nota-se que a massa se estabiliza em um valor perto de 22% da massa inicial, que está um pouco acima do valor nominal esperado que é de 18,5% (Peso Atômico do Fe dividido pela Massa Molar do sal, ou seja,  $55,8 / 392,1 = 18,5\%$ ). Isto indica que o material final de Fe obtido deve conter certa proporção de óxido de ferro, além de Fe metálico (SILVA *et al.*, 2019).

As curvas para os catalisadores sintetizados usando etanol ou metanol como solventes denotam diferenças pouco significativas nas perdas de massa, o que significa que não há grande efeito do solvente no processo de ancoragem do TPTZ sobre o carbono, apesar de que o segundo deve atuar mais fortemente na quebra da hidrofobicidade natural da superfície das partículas de carbono (GONÇALVES; MOLINA-SABIO; RODRIGUEZ-REINOSO, 2010). Sendo assim, foi adotado para o metanol como solvente do TPTZ para as sínteses seguintes.

No intervalo entre 400 e 500 °C, a curva da análise TG é mais abrupta pela ocorrência da volatilização/decomposição parcial do TPTZ, enquanto que acima de 500 °C, a inclinação é menos pronunciada devido a provável incorporação de N e Fe no carbono, a partir dos resíduos da decomposição do TPTZ e amônio residual. Estes fenômenos devem levar à esperada formação dos grupos pirrólicos, piridínicos e de coordenação Fe-N<sub>x</sub> observados neste tipo de eletrocatalisador (RÊGO, 2018; SILVA *et al.*, 2019). No entanto, também podem ocorrer a oxidação do carbono ou a deposição de grupos de enxofre, em particular devido à formação de grupos oxigenados/sulfetados ativos oriundos da decomposição do íon sulfato (HANIF *et al.*, 2021).

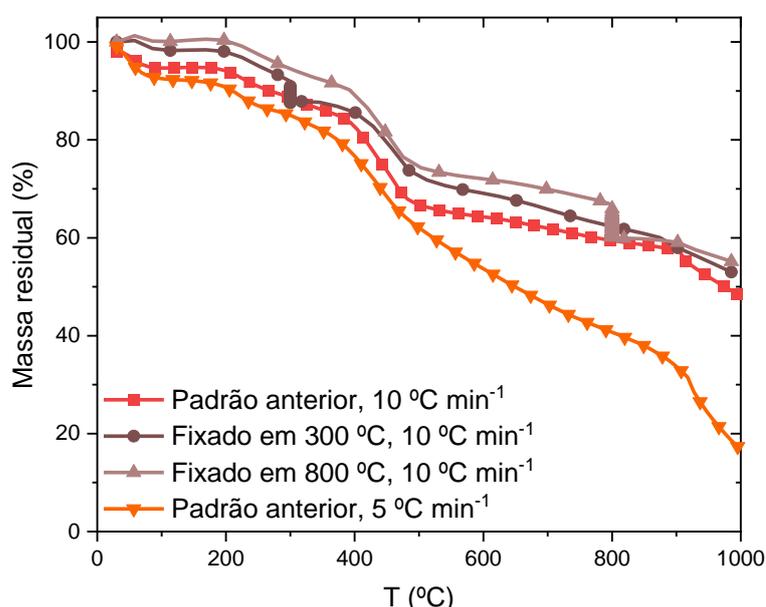
Para tentar esclarecer estes efeitos, foram repetidas as medidas para o catalisador sintetizado em metanol utilizando uma menor rampa de temperatura de aquecimento (ou seja,  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  ao invés de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ), visto que o tratamento de pirólise é realizado nessas condições. Também foram conduzidos experimentos em que a temperatura ao longo da varredura da ATG foi estacionada em dois valores,  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por três horas; estes resultados são apresentados na Figura 5. São observados resultados bastante similares em todos os casos até temperaturas ao redor de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , incluindo os casos em que a rampa de temperatura foi mais lenta e aqueles em que houveram paradas por 3 horas nas temperaturas de  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  ou  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

No entanto, a partir de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  o resultado obtido usando rampa de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  mostra-se divergente em relação àquele obtido com a rampa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , evidenciando um decaimento muito mais pronunciado de massa que nos demais casos. Esse resultado apresenta-se aparentemente contraditório e assim o correspondente experimento foi repetido, porém o resultado persistiu, o que indica a influência da rampa de temperatura no mecanismo da formação dos catalisadores por pirólise. Embora os resultados não sejam esclarecedores para a análise, nas curvas termogravimétricas, em trabalho prévio conduzido por Bezerra *et al.* (2008a) em que o mesmo catalisador foi sintetizado em condições similares, verificou-se que o uso da rampa de temperatura de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  pode favorecer maior interação entre o complexo e o suporte a uma dada temperatura ao longo do tratamento térmico. A hipótese é que esse fenômeno seja causado pelo fato que o íon Fe, em vez de permanecer diretamente ligado na estrutura TPTZ, passa a interagir com átomos de nitrogênio pertencentes a rede de carbono. Isto acentua a decomposição/evaporação da estrutura do TPTZ, porém favorece a formação dos sítios catalíticos. Esta conclusão é fundamentada pelas perdas de Fe que ocorrem após o tratamento térmico, indicando que a estrutura do Fe-TPTZ é provavelmente destruída nas altas temperaturas da pirólise. Nos resultados de XPS, em que se observa a alteração dos picos referentes à presença de Fe, N-piridínico e N-grafítico, notou-se a ausência de  $\text{Fe}^0$  ou de carbetos de Fe, sugerindo que o Fe da superfície pode existir em um estado iônico ligado ao nitrogênio presente na rede de carbono (ver mais adiante).

Por outro lado, os resultados da Figura 5 relacionados à fixação da temperatura por 3 h em  $300$  e  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  evidenciam que as velocidades dos processos químicos são

elevadas e assim as perdas de massa são controladas exclusivamente pela temperatura das amostras. Considerando, por exemplo, o caso em que o platô de temperatura foi fixado em 800 °C por 3 h, verifica-se que a massa praticamente não variou neste intervalo de tempo mostrando que ocorrem poucos processos de evaporação ou de degradação com perda de material.

Figura 5 - ATG do eletrocatalisador sintetizado com metanol, em diferentes metodologias: padrão anterior com rampa de 10 °C min<sup>-1</sup>, duas medidas em que foi estagnada por 3 h em 300 °C e 800 °C, além de outro padrão com rampa de 5 °C min<sup>-1</sup>. As medidas foram realizadas partindo da temperatura ambiente até 1000 °C, com rampas de velocidade diferentes, em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>.



Fonte: autoria própria.

Em resumo, os achados com o uso desta técnica para o catalisador Fe/C-N, tomando-se os valores para os materiais de 5% de Fe (m/m) na temperatura de 800 °C, que é tipicamente usada para formar os catalisadores nitretados (BEZERRA *et al.*, 2008a; RÉGO *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2018a), permitem que sejam feitas as seguintes considerações:

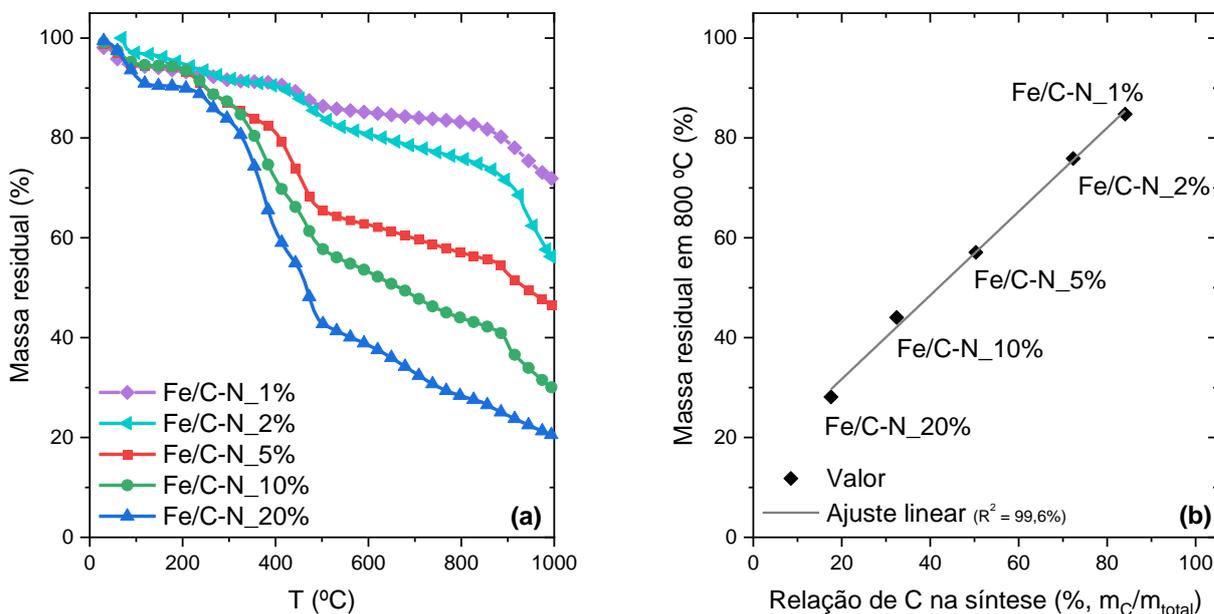
- 1) Coerentemente com a composição estequiométrica do sal precursor de Fe, os resultados da Figura 4a mostram que cerca de 80% da massa do material inicial de Fe é perdida após a saída da água e dos íons amônio e sulfato. Para o Fe/C, a massa inicial do precursor de Fe era de 27% do total, significando que, caso a estabilidade do carbono seja mantida, deveria haver uma perda de ~14% de massa

nesta amostra na temperatura de 800 °C, porém esta foi efetivamente de ~27% (Figura 4b). Isto indica que de fato cerca de 13% da massa do carbono originalmente presente foi perdida por oxidação;

- 2) A quantidade inicial de TPTZ na amostra de TPTZ-C correspondia a 38,2%. Como o carbono mostrou-se estável, pode-se afirmar pelos resultados da Figura 4b que a 800 °C foram perdidos 28% da massa original, restando então 10% de TPTZ, no material TPTZ-C;
- 3) Estas quantidades permitem calcular para o Fe/C-N que, se não houverem reações entre o carbono e o  $\text{Fe}[\text{TPTZ}]_2(\text{SO}_4)_2$  catalisadas pela presença do Fe, a perda total de massa ao longo da TG até 800 °C deveria situar-se perto de 41% (4,6% devido a remoção do íon sulfato e 23% por decomposição/vaporização do TPTZ, como em TPTZ-C, e 13,2% por corrosão do carbono como no item 1). O valor efetivamente obtido situa-se ao redor de 38-40%, indicando que houve um incremento de massa de 1-3%, que deve decorrer da fixação de N na amostra final, apesar de que a faixa se situa dentro dos erros experimentais. Convertendo também esse raciocínio para números de mol, seria a proporção de N:Fe igual a 1:2, aproximadamente. Em catalisadores deste tipo, a proporção N:Fe tem sido divulgada como de aproximadamente 4:1 (HUAN *et al.*, 2017; VARELA *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2018a), indicando que no presente caso uma parte significativa do Fe está segregado na amostra, formando partículas de óxidos, oxinitretos, carbetos de Fe, como confirmado pelos resultados de difratometria de raio X, adiante na Figura 8.

Na Figura 6a apresenta-se a avaliação do efeito da proporção de Fe no material para cinco proporções de Fe (m/m). Observa-se por estes resultados que as perdas totais de massa ao final das varreduras de temperatura são inteiramente compatíveis com os teores nominais de Fe e conseqüentemente de TPTZ nos distintos materiais, tal que há uma perda total de massa seguindo a ordem  $20\% > 10\% > 5\% > 2\% > 1\% m_{\text{Fe}}/m_{\text{c}}$ . Isto se aplica em particular para a temperatura de 800 °C, a qual foi usada na síntese dos catalisadores empregados nos estudos a seguir. Nota-se que há um comportamento promissor indicado pelo resultado do catalisador com menor proporção de carbono, o que pode estar vinculado a uma maior quantidade de carbono na massa desses materiais, cuja alteração tem relação linear com a massa final do catalisador na temperatura de 800 °C (Figura 6b).

Figura 6 - ATG de diferentes proporções dos eletrocatalisadores sintetizados com metanol. As medidas foram realizadas partindo da temperatura ambiente até 1000 °C, com rampa de temperatura de 10 °C min<sup>-1</sup>, em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>.



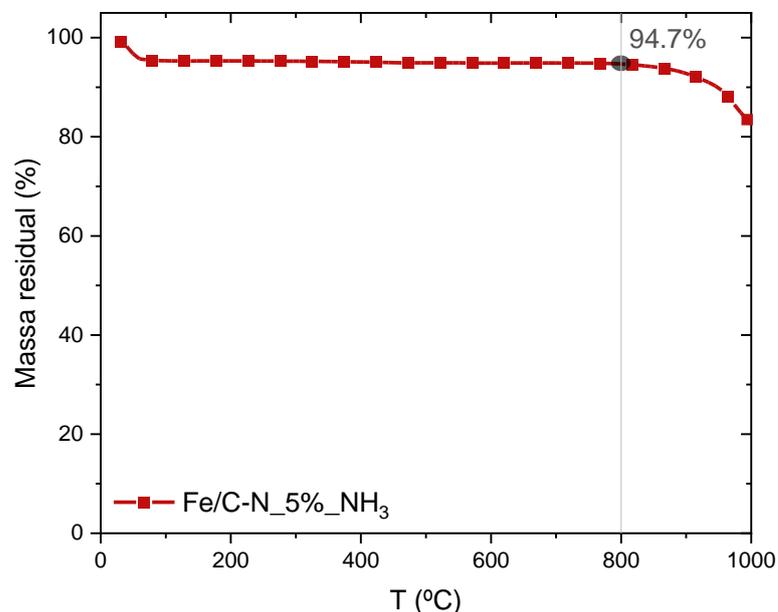
Fonte: autoria própria.

Na Figura 7 está apresentada a repetição da mesma análise para um dos materiais após o tratamento de pirólise. Na ATG não são observados decaimentos de massas além daquele inicial, relativo à água, e da perda de massa acima de 900 °C, que também era apresentada para os testes anteriores. Essa resposta sana o questionamento sobre a perda de material após o tratamento térmico, conduzido a 800 °C por 3 horas.

### 3.1.1. Difração de raios X

Várias das amostras de Fe/C-N, antes e após tratamento térmico a 800 °C, foram submetidas a análises por DRX. Estes resultados são mostrados na Figura 8a para Fe/C-N\_5% não tratado termicamente e tratados a 800 °C em atmosfera de N<sub>2</sub> e de NH<sub>3</sub>. Na Figura 8b estão os resultados para os catalisadores Fe/C-N com 1, 2 e 5% Fe preparados com tratamento térmico a 800 °C em atmosfera de NH<sub>3</sub>. Em alguns casos, como o ruído no sinal é bastante significativo, foi aplicado o comando “smooth”, para permitir perceber eventuais diferenças entre os resultados dos materiais.

Figura 7 - ATG do eletrocatalisador Fe/C-N\_5%\_NH<sub>3</sub>, ou seja, de relação de Fe de 5% e previamente submetido ao tratamento pirolítico com NH<sub>3</sub>. As medidas foram realizadas partindo da temperatura ambiente até 1000 °C, com rampa de temperatura de 10 °C min<sup>-1</sup>, em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>.



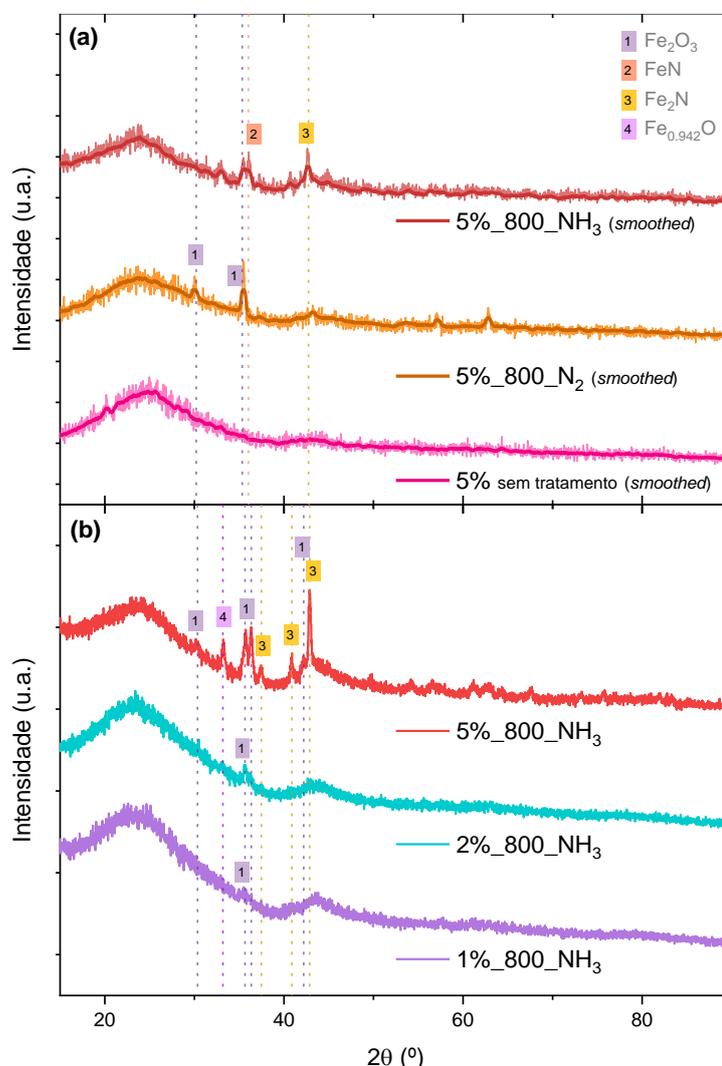
Fonte: autoria própria.

Como esperado, pelos resultados da Figura 8a, observa-se que para a amostra sem tratamento térmico aparecem somente os picos referentes ao carbono que se situam perto de  $2\theta = 25^\circ$  e  $2\theta = 43^\circ$  (RÊGO *et al.*, 2019, 2018; RÊGO, 2018; SILVA *et al.*, 2019). Na amostra tratada termicamente (Figura 8a) há claro indício da presença de um pico em  $2\theta = 35,5^\circ$ , que tem sido atribuído a presença de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (PDF# 75-33) e/ou ao FeN (PDF# 88-2153) (SILVA *et al.*, 2019). Este resultado era esperado, uma vez que materiais tratados em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> não apresentam muitos picos de difração, além daquele observado nessa região, como visto em trabalhos anteriores deste laboratório (RÊGO, 2018). Para o material tratado em atmosfera de NH<sub>3</sub> observa-se também um pico referente a Fe<sub>2</sub>N (PDF# 76-0090) (SILVA *et al.*, 2019).

A reprodução do experimento para outra amostra do material Fe 5% (preparado em NH<sub>3</sub>), em conjunto com resultados correspondentes aos catalisadores com outras proporções de Fe, são mostrados na Figura 8b. Confirma-se a alta reprodutibilidade do difratograma para a amostra com 5% Fe, para a qual identifica-se claramente a presença de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>N, FeN e possivelmente também o aparecimento de outra fase de óxido de Fe (Fe<sub>0.942</sub>O, wustite, PDF# 73-2144). Os sinais para as amostras com 1

e 2% Fe são bastante tênues, porém a presença da(s) fase(s)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeN}$  parecem ser consistentemente evidenciadas. Assim, observa-se que somente na amostra de 5%, tem-se sinal de fases identificáveis de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{N}$  e  $\text{Fe}_{0.942}\text{O}$ , sendo o tamanho médio de cristalito calculado ao redor de 2 nm para as três moléculas. Isto mostra que a quantidade destas partículas nos demais casos são insuficientes para gerar sinais de difração mais significativos.

Figura 8 - Padrões de DRX do catalisador Fe/C-N (a) antes e após o tratamento de pirólise a 800 °C por 3 horas com  $\text{N}_2$  e  $\text{NH}_3$ ; e (b) das diferentes proporções de Fe tratados em  $\text{NH}_3$ . Os difratogramas foram coletados no intervalo de  $2\theta$  entre 10 a 90°, com velocidade de varredura de  $1^\circ \text{min}^{-1}$ .



Fonte: autoria própria.

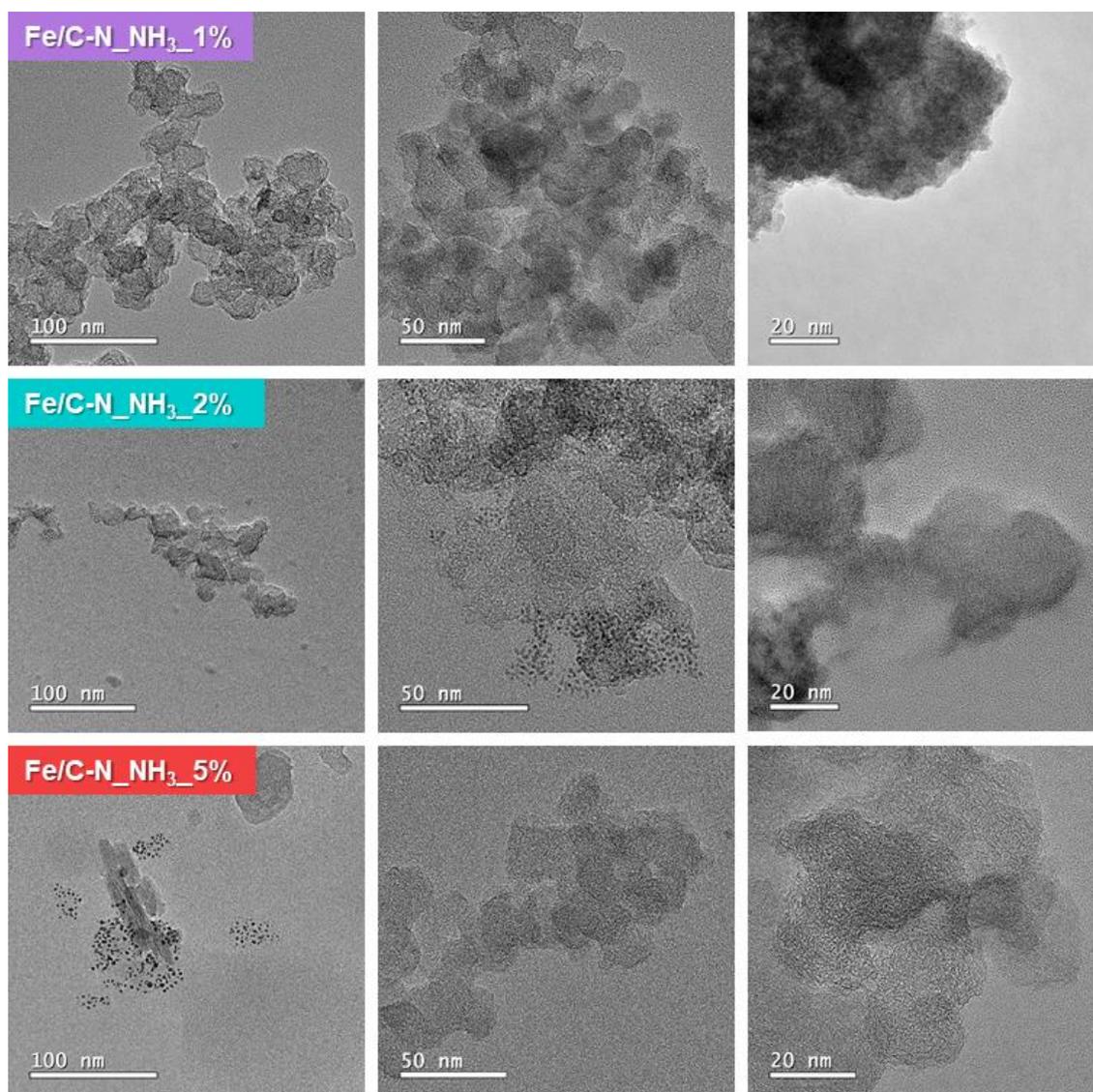
### 3.1.2. Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, e análises por espectroscopia de energia dispersiva por raios X

As técnicas de MEV e de MET foram associadas com experimentos de EDS. Os resultados do EDS no MEV indicaram as proporções esperadas dos materiais para o Fe e que quanto maior o teor de Fe, maior a segregação de formação de partículas ricas em Fe, porém nada mais pode ser aferido devido a pouca visibilidade do MEV frente aos materiais.

A Figura 9 mostra imagens obtidas por MET dos catalisadores com 1, 2 e 5% de Fe preparados neste trabalho. Estes resultados evidenciam a alta heterogeneidade dos materiais, assim como já observado para catalisadores obtidos com maiores teores de Fe (SILVA *et al.*, 2019). Nos distintos casos, as seguintes observações podem ser apresentadas:

- (i) Fe/C-N\_NH<sub>3</sub>\_5%: nesse material, nota-se características bastante distintas entre as várias regiões da amostra, ou seja, observam-se regiões em que apenas o carbono é visível e regiões onde partículas ou aglomerados de partículas (~5,5 nm de diâmetro) são observados. Deve ser notado que as regiões onde somente se distingue o carbono, é válido a presença de Fe que, de fato, pode estar presente formando redes monoatômicas do tipo Fe-N<sub>x</sub>C ou nanopartículas com dimensões reduzidas não visíveis nas imagens. Já, as partículas visíveis podem ser associadas à presença de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>N, FeN, conforme observado nas análises dos difratogramas de raios X. Deve ser finalmente observado que as análises por MET indicaram que a abrangência de regiões onde não se observam partículas é significativamente maior do que aquelas onde a presença de partículas é notada.
- (ii) Fe/C-N\_NH<sub>3</sub>\_2%: neste caso pode-se observar partículas menores (~2 nm) que no caso anterior, as quais estão espalhadas tanto sobre região contendo o carbono, como em regiões sem a presença de carbono. Similarmente ao caso anterior, estas partículas devem ser referentes as espécies Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>N, FeN. As zonas onde as partículas não são observadas são mais frequentes.
- (3) Fe/C-N\_NH<sub>3</sub>\_1%: neste catalisador existe pouquíssima quantidade de partículas ou de aglomerados de partículas visíveis (na resolução empregada na análise), o que é compatível com o baixo teor de Fe na amostra.

Figura 9 - Imagens de TEM dos três catalisadores tratados em atmosfera de  $\text{NH}_3$  no suporte de carbono, com diferentes proporções de Fe em relação ao carbono: 1%, 2% e 5% ( $m_{\text{Fe}}/m_{\text{C}}$ ).

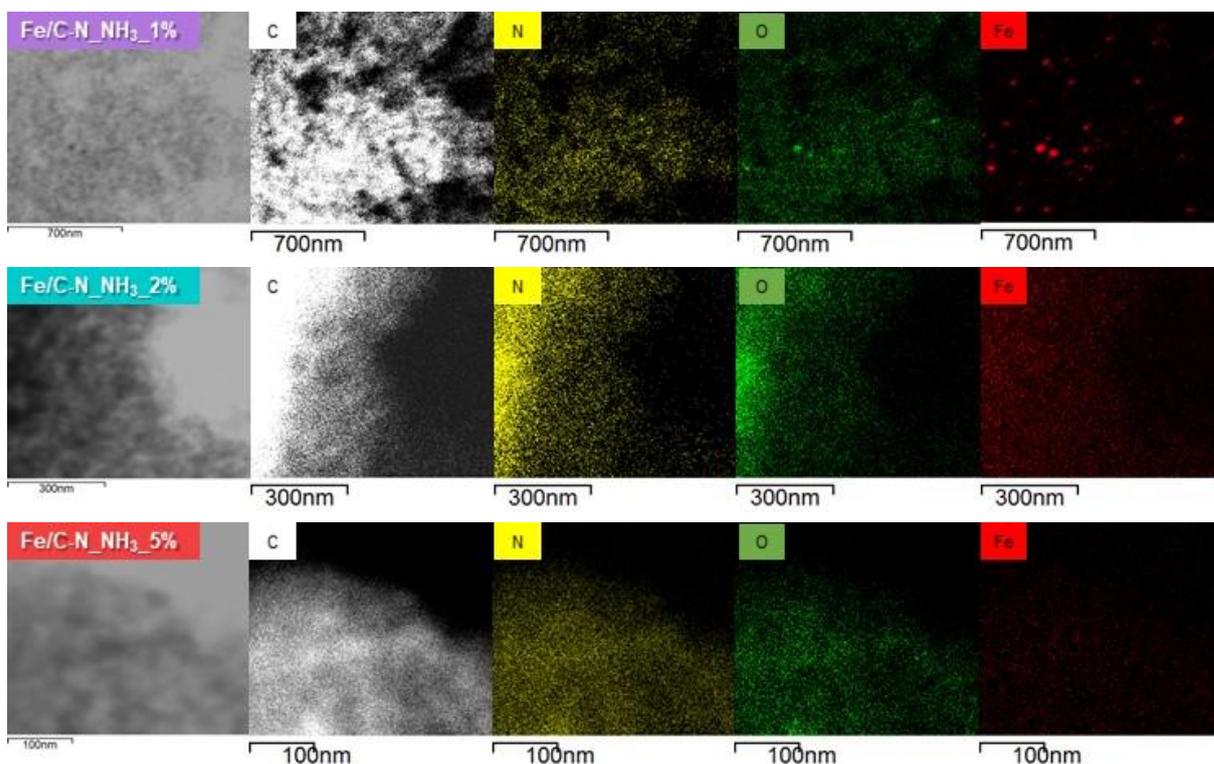


Fonte: autoria própria.

Também foram realizados mapeamentos elementares por EDS dos catalisadores, conforme apresentadas na Figura 10. Observou-se no geral que todos os materiais apresentam aglomerações de partículas com tamanho ao redor de 5 a 20 nm, sendo que as aglomerações maiores são notadas para os catalisadores com maiores proporções de Fe. Estes dados não foram incluídos na Figura 10 por evidenciarem fatos similares aos que foram ressaltados com a análise da Figura 9. Neste caso, as duas principais observações a serem feitas são: (i) as análises evidenciam a presença de Fe nas mesmas regiões onde há acúmulo de O e N,

demonstrando a presença de óxidos/nitretos de Fe e também, possivelmente, de coordenações monoatômicas de Fe-N<sub>x</sub>C, com os átomos de N formando parte da rede de carbono. (ii) Em algumas regiões nota-se a presença de partículas contendo óxidos/nitretos de Fe em todos os catalisadores. No entanto, deve-se observar que as imagens correspondentes ao catalisador com 1% de Fe indicam a presença de nanopartículas compostas por Fe e O, o que mostra que, mesmo no caso do catalisador com menor teor de Fe, há certa segregação de Fe formando FeO<sub>x</sub>, ainda que este fato não tenha sido evidenciado pelas análises de DRX.

*Figura 10 - Imagens do mapeamento elemental de carbono, nitrogênio, oxigênio e ferro dos catalisadores Fe/C-N\_NH<sub>3</sub> com 1, 2 e 5% (m<sub>Fe</sub>/m<sub>C</sub>) na escala de 700, 300, 100 nm, respectivamente. Os resultados são apresentados em escalas distintas devido à dificuldade de análise para a amostra de cada material.*



*Fonte: autoria própria.*

### 3.1.3. Espectros de Raman

Os resultados dos espectros Raman dos materiais preparados são mostrados na Figura 11 e na Tabela 4, com os valores para determinação do grau de desordem dos sistemas carbonosos. Na Figura 11 são apresentados os espectros para os três materiais com as proporções de Fe de 1, 2 e 5%, tratados em NH<sub>3</sub>. Nota-se as três

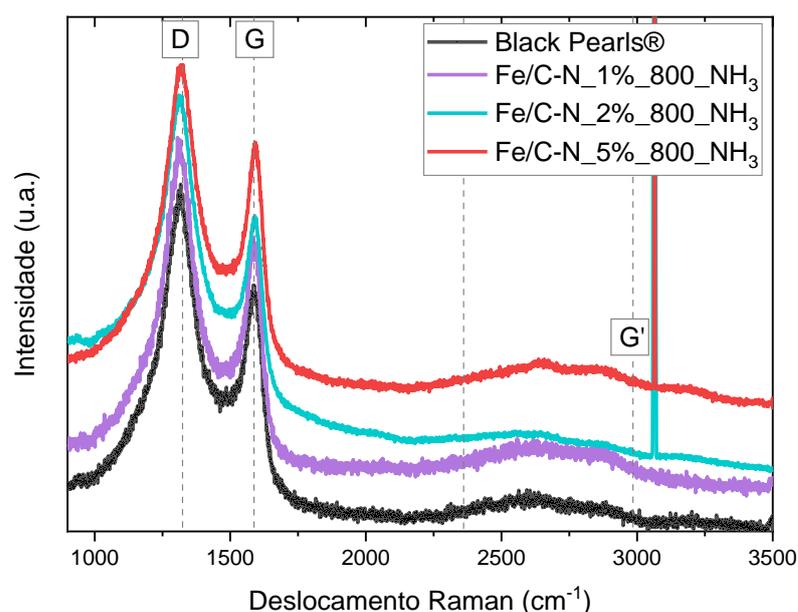
bandas características de materiais a base de carbono, identificadas como G, G' e D. A banda G, em  $1590\text{ cm}^{-1}$ , refere-se à frequência de ligações C-C  $\text{sp}^2$ , que são planares e apresentam maior energia de ligação. A região G', também chamada de banda 2D, na região entre  $2500$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$ , indica as diferentes interações presentes entre as camadas planares de carbono, nas distintas profundidades possíveis. A banda D, em  $1300\text{ cm}^{-1}$ , relaciona-se a desordem estrutural do material, sendo tanto mais intensa quanto maior for a presença de defeitos na estrutura carbônica, como aqueles causados pela presença de átomos de nitrogênio em substituição a átomos de carbono nas cadeias gráficas (LIU *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2019).

Tabela 4 - Relação entre as razões  $I_D / I_G$  para os materiais compostos de carbono e do precursor (Black Pearls® 2000). Identificações (c), (d) e (e) da Tabela 3.

Material	$I_D / I_G$
Carbono Black Pearls® 2000	1,35
Fe/C-N_1% (c)	1,35
Fe/C-N_2% (d)	1,61
Fe/C-N_5% (e)	1,29

Fonte: autoria própria.

Figura 11 - Espectro de Raman para o carbono Black Pearls®, os materiais sintetizados tratados em  $\text{NH}_3$  e os materiais precursores da síntese, no intervalo de deslocamento entre  $900$  e  $3500\text{ cm}^{-1}$ , observando os sinais significativos para o carbono. Medidas realizadas com 25% de laser  $633\text{ nm}$ .



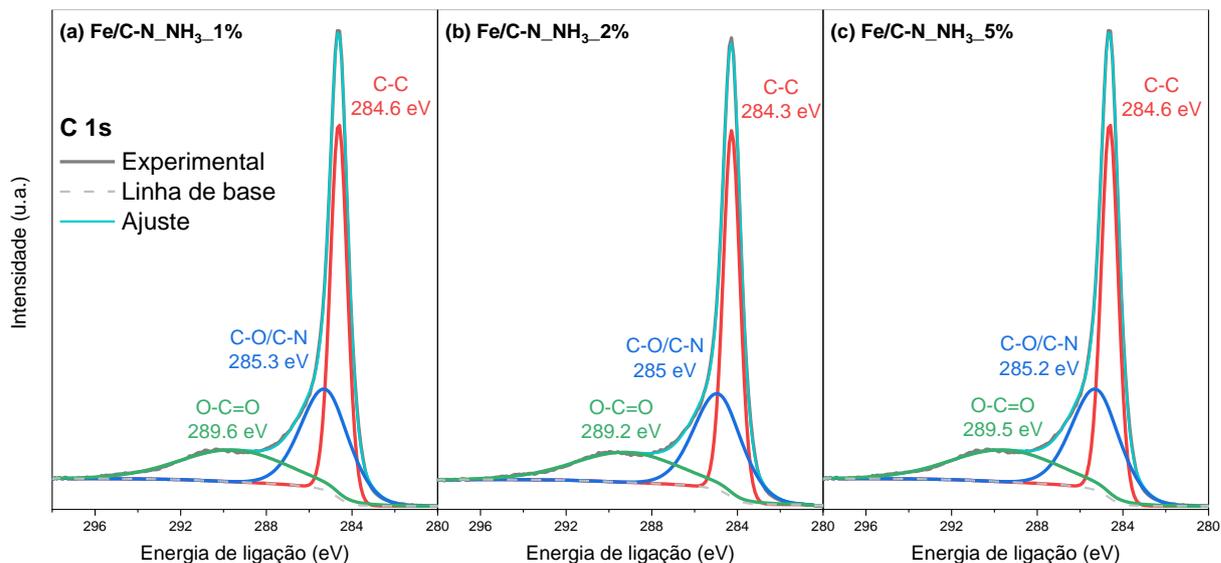
Fonte: autoria própria.

A relação obtida entre a intensidade dos picos da banda D pela band G ( $I_D/I_G$ ) fornece uma avaliação acerca da estrutura dos carbonos nos materiais, resultando o grau de desordem dos anéis de carbono, que pode ser associado a maior ou menor presença de nitrogênio. Assim, esse valor mede o grau de ruptura e de repetição da estrutura cristalina (JAWHARI; ROID; CASADO, 1995; LI *et al.*, 2017). Nesses espectros, na Tabela 4, são apresentados os valores de  $I_D / I_G$ , que para todos os materiais mostram-se da ordem de 1,3 - 1,6. O material com maior proporção de carbono Black Pearls® 2000 na sua síntese, ou seja, de 1% de Fe, apresentou o mesmo valor que o do BP. O material com 5% de Fe resultou em um valor semelhante, porém ligeiramente menor, enquanto o de 2% apresentou uma relação maior. Assim os resultados sugerem que o material de 2% contém uma quantidade maior de defeitos/distorções, as quais são possivelmente geradas pelas deformidades dos anéis aromáticos causadas pela maior inclusão do nitrogênio da matriz do carbono, o que pode indicar maior presença dos grupos cataliticamente ativos (SILVA *et al.*, 2019; SUN *et al.*, 2018a).

#### 3.1.4. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X

Os espectros de alta resolução na região de energia da ligação C 1s em substrato de silício estão apresentados na Figura 12. Os resultados mostram que os valores das energias de ligação são bastante similares para as distintas amostras. O pico experimental com máximo localizado em 284 eV foi deconvoluído em dois picos principais relacionados às ligações C-C e C-O/C-N, localizados no intervalo de 284,3-284,6 e 285,0-285,3 eV, respectivamente, como observado anteriormente para materiais Fe-C-N (SILVA *et al.*, 2019). Uma banda bastante larga que se estende desde 284 até 294 eV também é observada, sendo essa provavelmente originária da superposição de diversas bandas de baixas intensidades associadas à presença de outras coordenações esperadas para o carbono, como por exemplo C-Ox e C-Nx (SILVA *et al.*, 2019).

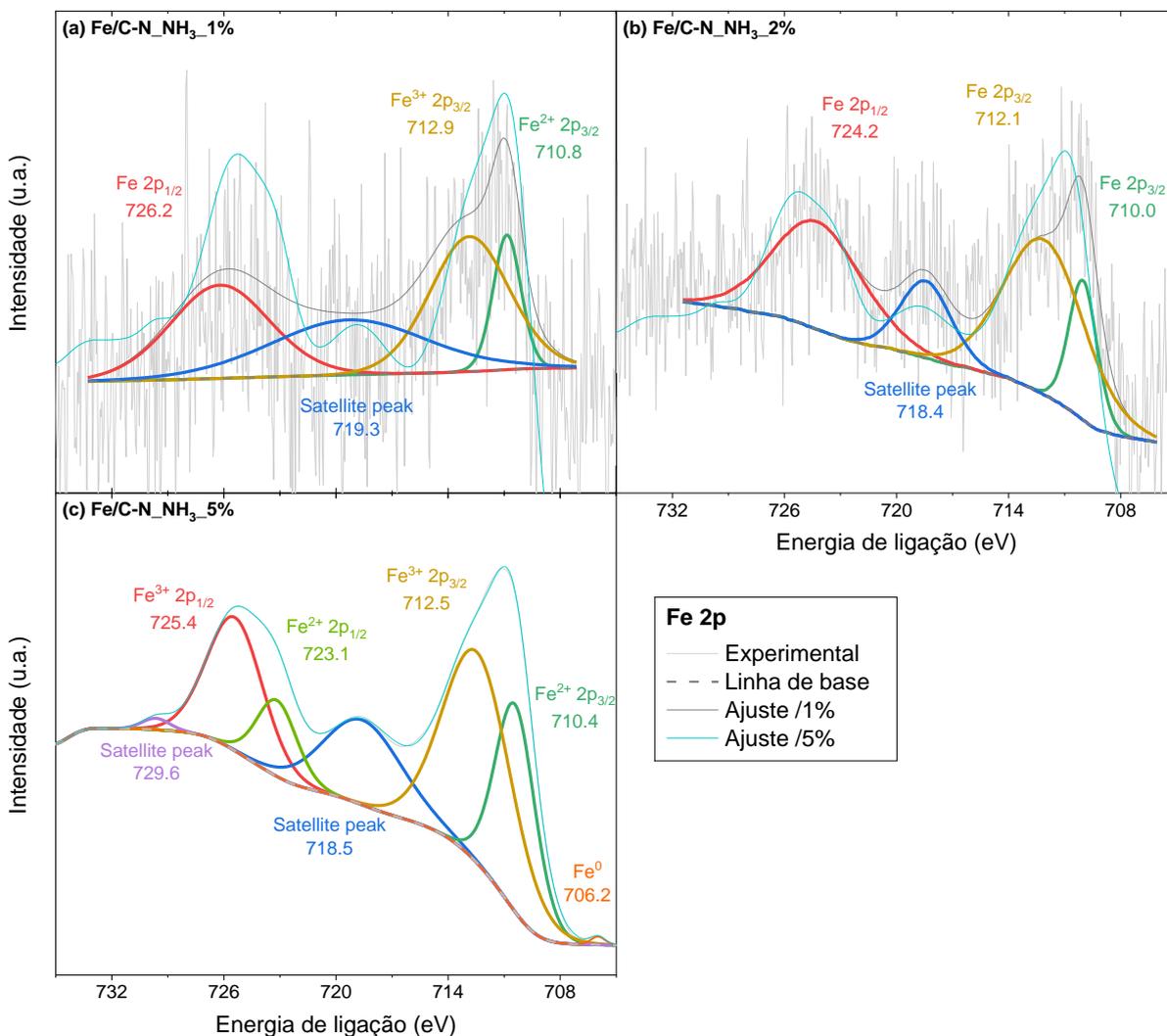
Figura 12 - Espectro de XPS de C 1s para os três catalisadores e Fe/C-N\_NH<sub>3</sub> nas diferentes proporções de Fe: (a) 1%, (b) 2% e (c) 5% ( $m_{Fe}/m_C$ ).



Fonte: autoria própria.

Os espectros de XPS na região de energia de Fe 2p são apresentados na Figura 13. Para as amostras com menores concentrações de Fe, os espectros nas regiões Fe 2p resultaram com alto nível de ruído, que decorre do baixo conteúdo deste elemento nas amostras. No entanto, apesar desta limitação, estes resultados são bastante coerentes com aquele obtido para o catalisador com 5% de Fe ( $m_{Fe}/m_C$ ), conforme observado ao se reproduzir os resultados dos ajustes obtidos na análise da amostra com 5% sobre os dados experimentais para 1 e 2% de Fe. Essencialmente, para o catalisador com 5%, os ajustes na região de energia do Fe 2p<sub>3/2</sub> resultaram na identificação de picos em 710,4 eV, atribuído a presença de Fe<sup>2+</sup>, e em 712,5 eV correspondente a Fe<sup>3+</sup>. Na região Fe 2p<sub>1/2</sub> aparecem os picos em 723,1 e 725,4 eV também atribuídos a Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>, respectivamente (RÊGO *et al.*, 2021; SILVA *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2018a). O pico satélite centrado em torno de 718,5 eV tem sido atribuído a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SILVA *et al.*, 2019). Nota-se também a presença de um pico pequeno que tem sido referido ao Fe<sup>0</sup> (706,7 eV) (BIESINGER *et al.*, 2011), o que valida o mecanismo de ancoragem do complexo, explicado no trabalho de Bezerra *et al.* (2008a), como comentado anteriormente.

Figura 13 - Espectro de XPS de Fe 2p para os três catalisadores e Fe/C-N<sub>2</sub>NH<sub>3</sub> nas diferentes proporções de Fe: (a) 1%, (b) 2% e (c) 5% ( $m_{Fe}/m_C$ ). Devido ao ruído das amostras de 1 e 2%, são apresentados também o ajuste do experimento do 5% em todos os espectros.

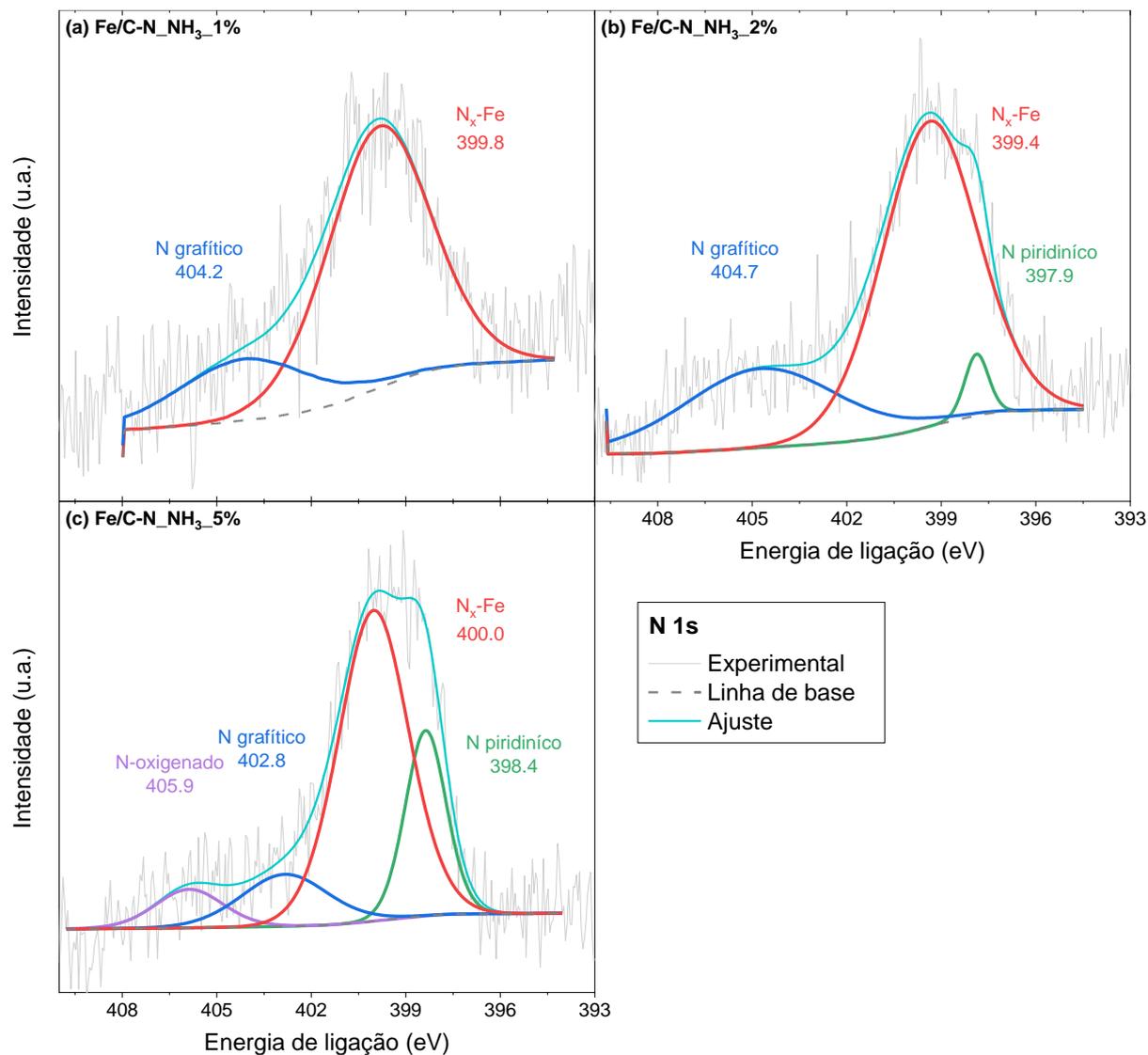


Fonte: autoria própria.

Finalmente, os espectros de N 1s estão apresentados na Figura 14. O conjunto de espectros contém os resultados dos ajustes mais consistentes encontrado para as diferentes amostras de 1, 2 e 5% de Fe. Essencialmente, na região N1s, os picos foram deconvoluídos em quatro componentes, correspondentes a: (i) N-piridínico (398,4-397,9 eV), com quantidades que decrescem com o decréscimo do teor de Fe/TPTZ, com ausência do pico no caso de 1% de Fe; (ii) coordenação N<sub>x</sub>-Fe (400,0 eV), que pode se referir as ligações de Fe com o nitrogênio piridínico, que está presente em todos os catalisadores; e (iii) N-grafítico/N-quaternário (402,8 eV),

encontrado em todos os casos, e N-oxidado (405,9 eV), visto apenas na amostra com 5% Fe (RÊGO *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2014).

Figura 14 - Espectro de XPS de N 1s para os três catalisadores e Fe/C-N\_NH<sub>3</sub> nas diferentes proporções de Fe: (a) 1%, (b) 2% e (c) 5% ( $m_{Fe}/m_C$ ).



Fonte: autoria própria.

### 3.2. Experimentos eletroquímicos

#### 3.2.1. Otimização das análises eletroquímicas em EDAR para RRCO<sub>2</sub>

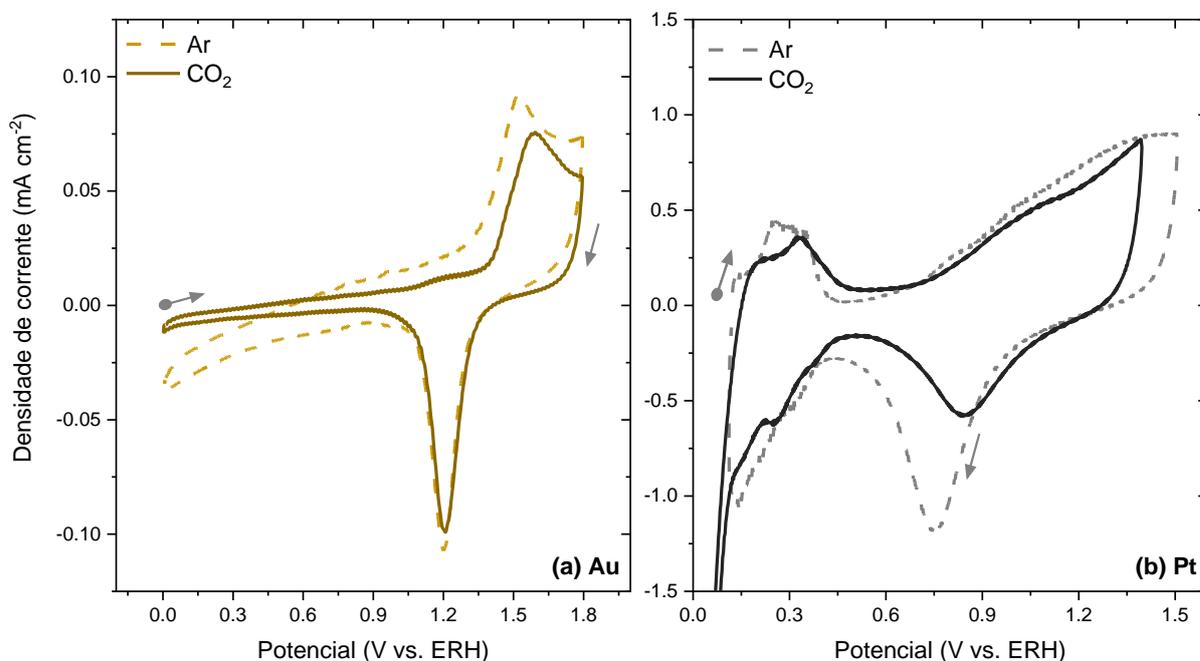
Conforme mencionado anteriormente, inicialmente foi necessário realizar um estudo de forma a se obter resultados coerentes para as leituras de oxidação de CO no eletrodo de anel de Pt do eletrodo rotatório. Para isso, algumas condições foram

investigadas durante o trabalho para finalmente se chegar a conclusão sobre um padrão de condicionamento final: (i) inclusão de maiores procedimentos de limpeza do sistema; (ii) na célula, é disposto 120 mL do eletrólito que foi previamente tratado com uma resina trocadora de íons para a remoção de impurezas (BIO-RAD LABORATORIES, 2017; WUTTIG; SURENDRANATH, 2015); (iii) o uso de célula em H para evitar que resíduos do produto gerado no contra eletrodo sejam transportados ao eletrodo de trabalho pelo fluxo convectivo gerado pelo sistema rotatório. Provou-se a eficiência e a otimização do sistema por comparação com resultados da literatura e a partir da estabilidade dos experimentos entre si.

Inicialmente foram realizadas varreduras de potencial do eletrodo de disco de Au, em um domínio em que não é esperado que ocorram processos faradaicos relacionados a  $\text{RRCO}_2/\text{REH}$ . Estes resultados foram obtidos em solução de  $\text{KHCO}_3$  0,1 M saturada de Ar e  $\text{CO}_2$ , como mostrados na Figura 15a. Em ambos os condicionamentos, observou-se o perfil esperado para o eletrodo de Au neste domínio de potenciais, com o aparecimento do pico de oxidação da superfície em cerca de 1,5 V vs. ERH; na varredura reversa há a correspondente redução dos óxidos formados na varredura anterior em cerca de 1,2 V vs. ERH (RODRIGUEZ *et al.*, 2014).

Outro parâmetro para otimização do sistema são os estudos do comportamento voltamétrico do anel de Pt, que é utilizado para a oxidação dos produtos formados no disco, o que potencialmente permite acessar ao menos qualitativamente a especificidade da  $\text{RRCO}_2$  no catalisador presente no disco. Os voltamogramas obtidos para o anel de Pt em  $\text{KHCO}_3$  0,1 M saturado com Ar ou  $\text{CO}_2$ , com o disco mantido a circuito aberto e o sistema sob rotação de 1600 rpm são mostrados na Figura 15b. Observa-se as três regiões características do voltamograma para eletrodos de Pt: a região de adsorção-dessorção de hidrogênio entre 0 e 0,4 V vs. ERH; após isso, há a região de dupla camada e, nos potenciais maiores, a região de oxidação da platina, seguida da dissociação da água e adsorção de espécies oxigenadas sobre o eletrodo (WADAS *et al.*, 2017; ZHU *et al.*, 2018).

Figura 15 - (a) Voltametrias cíclicas do eletrodo do disco de Au com velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . (b) Perfis voltamétricos do eletrodo de anel de Pt com velocidade de varredura de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Resultados obtidos em  $\text{KHCO}_3$  0,1 M, saturado de Ar e  $\text{CO}_2$  e com rotação constante de 1600 rpm. Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente.

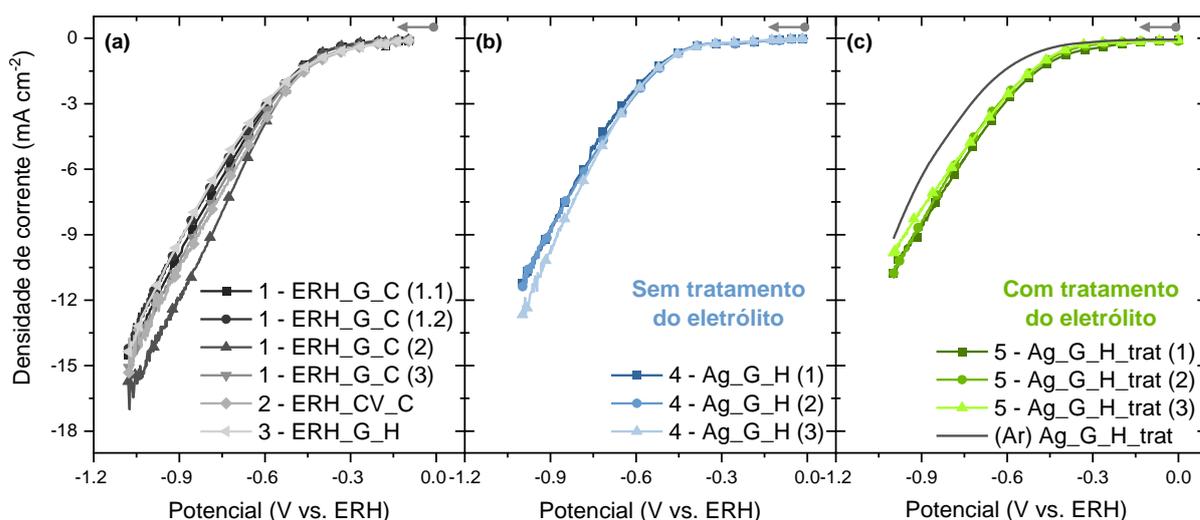


Fonte: autoria própria.

Na Figura 16 é apresentado um sumário das curvas de polarização obtidas no intervalo de potencial onde ocorre a  $\text{RRCO}_2$  no eletrodo de disco de Au, em eletrólito 0,1 M de  $\text{KHCO}_3$  saturado com o gás reagente, enfatizando-se os efeitos das seguintes variáveis: (1) o uso da célula convencional (C) ou em (H); (2) a mudança e a reprodutibilidade do eletrodo de referência; (3) a realização de medidas consecutivas no mesmo sistema experimental, sem remontagem da célula (na Figura as curvas foram designadas por (1), (2) ou (3), referindo-se à 1ª, 2ª ou 3ª varreduras consecutivas do potencial no disco). Estes resultados permitem perceber um acentuado nível de dispersão nos dados experimentais em função destas variáveis, em particular para o caso do uso da célula convencional e nos casos em que o eletrólito não havia sido previamente tratado com resina trocadora de íons (Chelex® 100) para a remoção de impurezas. Assim, observa-se pelos resultados que as curvas de polarização obtidas na célula convencional (C) mostraram a tendência de apresentar maiores densidades de corrente em altos sobrepotenciais. Isto certamente é resultado do transporte pelo fluxo hidrodinâmico do oxigênio que é gerado no contra

eletrodo em direção ao eletrodo de trabalho onde é reduzido concomitantemente à água e ao CO<sub>2</sub>. O uso de carbono vítreo ou grafite como contra eletrodo não influenciou significativamente o comportamento das curvas de polarização. Por outro lado, a purificação do eletrólito com resina resultou dois efeitos: (1) um aumento da corrente nos menores potenciais, indicando menor envenenamento do eletrodo por impurezas, assim resultando em maiores atividades catalíticas e, (2) uma melhor reprodutibilidade das respostas voltamétricas em relação aos ciclos consecutivos, também decorrente da menor quantidade de impurezas. Enfatiza-se que para os demais experimentos descritos a seguir foi usado eletrólito tratado com resina Chelex® 100. Também é apresentado a curva para o sistema otimizado quando saturado com Ar, observando a REH em potenciais de *on-set* de -0.6 V vs. ERH.

*Figura 16 - Voltametrias do disco de Au no intervalo de potencial para RRCO<sub>2</sub> para as medidas até obtenção de um sistema de condicionamento estável em solução de KHCO<sub>3</sub> 0,1 M saturado de CO<sub>2</sub>. As curvas estão identificadas pelo número do experimento e a composição do sistema, na ordem: eletrodo de referência (Ag<sup>0</sup>/AgCl/Cl<sup>-</sup> ou ERH); contra eletrodo (Grafite, G ou Carbono Vítreo, CV), modelo da célula (Convencional ou célula em H), a existência de tratamento no eletrólito e a ordem de medidas consecutivas realizadas no mesmo sistema, intercaladas por 5 minutos de borbulhamento de CO<sub>2</sub>, a circuito aberto. Os resultados estão separados por uma classificação do sistema: aqueles com eletrodo de referência de (a) ERH e de (b) Ag; e o (c) sistema final com eletrólito tratado. Para o sistema final, há a curva do eletrodo em saturação de Ar.*

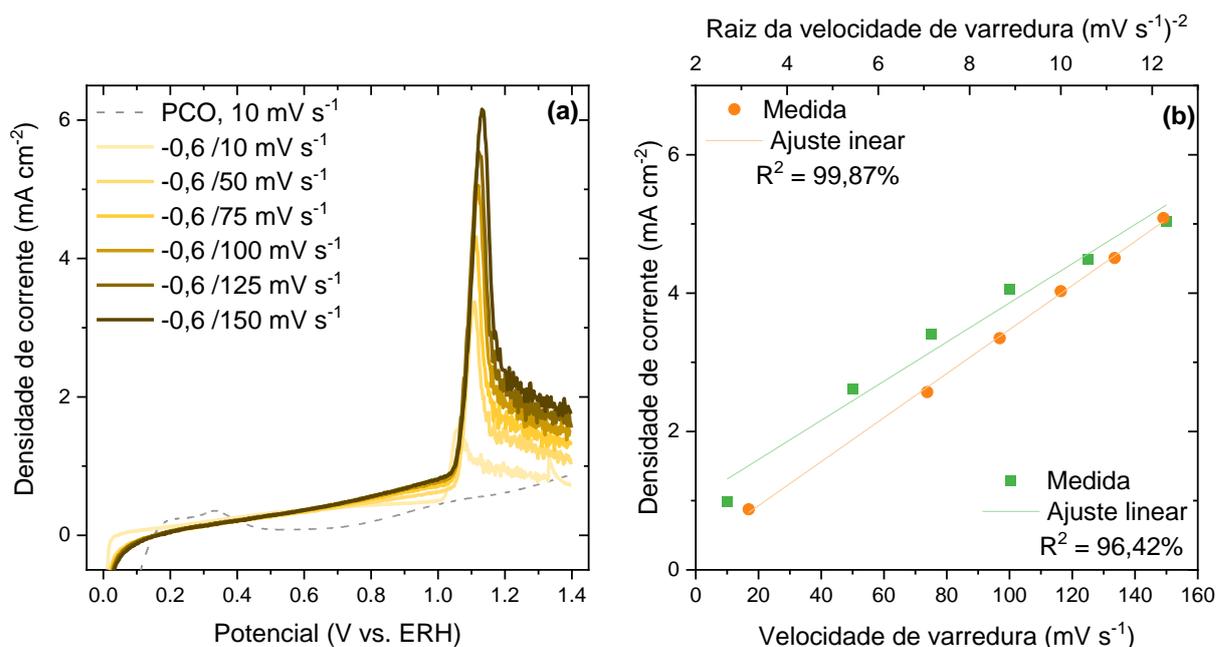


Fonte: autoria própria.

A medida para o sistema otimizado com o eletrodo Au-Pt como disco-anel está apresentada na Figura 17. Para explorar a possibilidade de quantificar a quantidade

produzida do CO, na Figura 17b estão apresentados gráficos das voltametrias do anel de correntes da oxidação de CO produzido no disco de Au, em função da velocidade de varredura e da raiz quadrada da velocidade de varredura, respectivamente. Conforme o conhecimento teórico da técnica de voltametria cíclica (ELGRISHI *et al.*, 2018; MABBOTT, 1983), a primeira curva deve resultar em linha reta, se o processo envolver a oxidação do CO adsorvido no anel de Pt e a segunda deve resultar em linha reta caso o processo de oxidação for controlado pela difusão do CO, este presente na camada de difusão formada na superfície do eletrodo rotatório. Nota-se uma maior linearidade da corrente do anel quando graficada em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, indicando que o processo deve ser controlado majoritariamente pela difusão do CO ao eletrodo. Isto sugere que as correntes de pico dos voltamogramas são proporcionais à concentração de CO presente na camada de difusão, fato que pode ser explorado para a quantificação deste produto.

Figura 17 - Resultados do EDAR associado ao eletrodo Au-Pt, com correção da eficiência de coleta de 25,6% no anel. (a) Voltametria cíclica realizada no anel de Pt, em uma solução de  $\text{KHCO}_3$  0,1 M tratado com Chelex® 100 e saturado de  $\text{CO}_2$  durante 30 minutos. Foi utilizado uma velocidade de rotação do eletrodo de 1600 rpm e diferentes velocidades de varredura. PCO = potencial de circuito aberto. (b) Pico de oxidação do CO em função da velocidade de varredura (em verde, no eixo inferior); e da raiz quadrada da velocidade de varredura (em laranja, no eixo superior); e seus respectivos ajustes e R-quadrado.



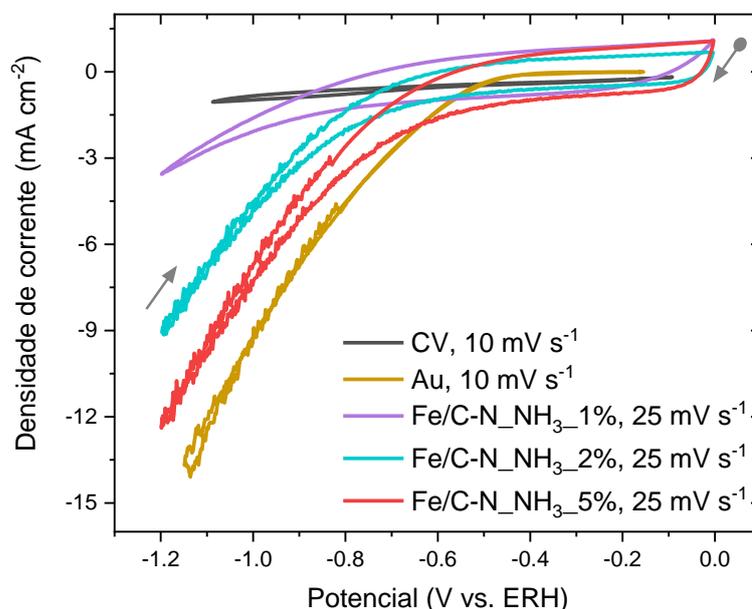
Fonte: autoria própria.

### 3.2.2. Estudos dos catalisadores para $\text{RRCO}_2$

Uma comparação direta dos resultados de polarização dos eletrodos com os materiais sintetizados e o do eletrodo de Au é apresentada na Figura 18, onde são colocados os perfis voltamétricos obtidos no sistema otimizado. Os resultados mostram-se coerentes com o observado para o perfil voltamétrico do Au neste domínio de potencial, conforme já reportado na literatura para estes eletrólitos (OHTA *et al.*, 1998; ZHU *et al.*, 2018), observando-se que as reações de redução relativas às REH e  $\text{RRCO}_2$  somente começam a acontecer abaixo de  $-0,4 \text{ V vs. ERH}$  (COLLINS; DIEHL; SMITH, 1959; FU *et al.*, 2016). A partir das curvas voltamétricas para o carbono vítreo, conclui-se que o eletrodo, no qual o filme do catalisador é depositado, não apresenta qualquer atividade catalítica para a  $\text{RRCO}_2$  ou para a REH até potenciais negativos na ordem de  $-1,1 \text{ V vs. ERH}$ , demonstrando a ausência de interferência na resposta eletroquímica do filme de catalisador. Assim, a comparação direta dos perfis da corrente catódica para os materiais com o obtido para o Au evidencia o bom desempenho catalítico dos materiais preparados. Até o potencial de  $-0,6 \text{ V vs. ERH}$ , os materiais apresentam valores de densidades de corrente maiores, decrescendo com a diminuição do potencial. Em geral, esses valores ficam em torno de 20% menor do que aqueles apresentados para a  $\text{RRCO}_2$  do eletrodo de Au.

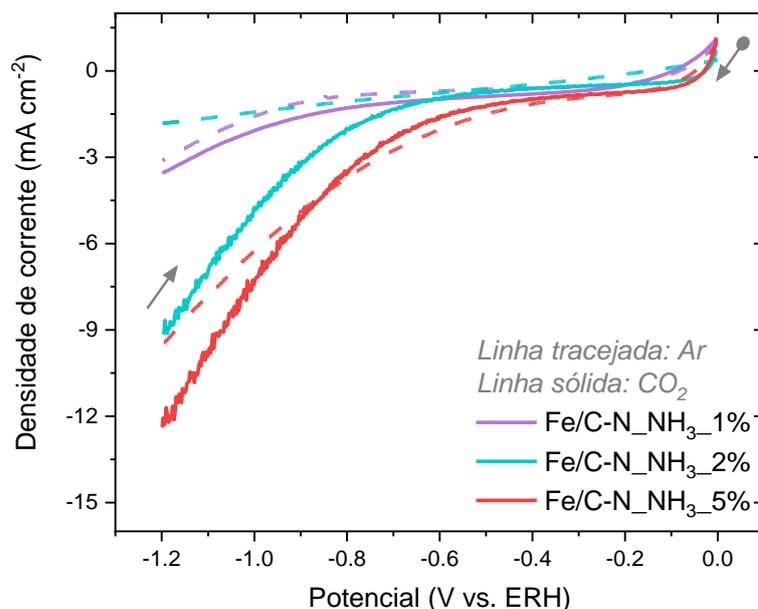
Na Figura 19 apresenta-se as varreduras catódicas das curvas voltamétricas obtidas na ausência (borbulhamento de Ar) e presença de  $\text{CO}_2$  (borbulhamento de  $\text{CO}_2$ ). Os resultados mostram que há um aumento da atividade catalítica para a  $\text{RRCO}_2$  com o aumento do teor de Fe nos materiais, indicando que o melhor desempenho é obtido para o Fe/C-N- $\text{NH}_3$ \_5%. Já os resultados obtidos em atmosfera de Ar indicam que os materiais apresentam desempenho para a REH, além da  $\text{RRCO}_2$ , em particular para o material com 5% de Fe. No entanto, essa conclusão deve ser reanalisada a partir dos resultados de análise dos produtos das reações apresentadas abaixo. A atividade dos catalisadores para a REH na ausência de  $\text{CO}_2$  é certamente diferente daquela na presença deste gás, a julgar pela diferença dos pHs em ambos os meios, que são de 8,4 e 7,5 na ausência e presença de  $\text{CO}_2$ , respectivamente, o que dificulta a comparação dos resultados.

Figura 18 - Voltametrias dos eletrodos de disco de Au e do disco de carbono vítreo sem e com 0,57 mg cm<sup>-2</sup> de catalisador suportado, no intervalo de potencial para RRCO<sub>2</sub> em solução de KHCO<sub>3</sub> 0,1 M saturado de CO<sub>2</sub>. Os experimentos foram feitos sob rotação do eletrodo constante de 1600 rpm e com velocidade de varredura de 10 mV s<sup>-1</sup> nos eletrodos de CV e Au, e de 25 mV s<sup>-1</sup> para as medidas dos materiais, por dificuldades experimentais.



Fonte: autoria própria.

Figura 19 - Varredura catódica dos três materiais sintetizados com velocidade de varredura de 25 mV s<sup>-1</sup>. Experimentos realizados em solução de KHCO<sub>3</sub> 0,1 M saturado de Ar ou CO<sub>2</sub> e com eletrodo de trabalho com 0,57 mg cm<sup>-2</sup> de catalisador suportado e sob rotação constante de 1600 rpm.

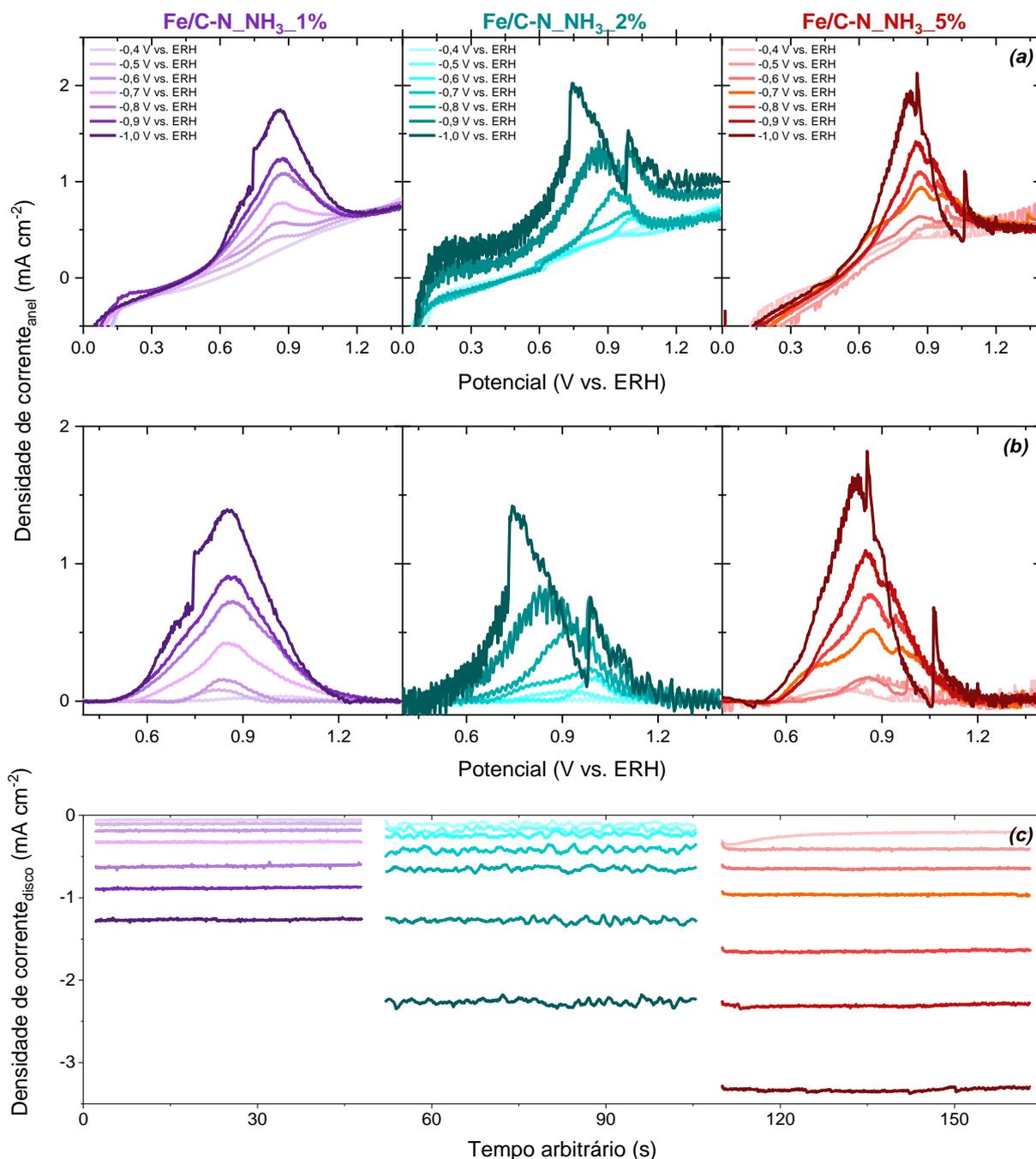


Fonte: autoria própria.

Os resultados obtidos para os catalisadores aqui estudados são coerentes frente aos observados na literatura, particularmente, em comparação direta com o estudo de Huan *et al.* (2017), em que se usou catalisadores de diferentes proporções de Fe e diferentes precursores de síntese (acetato ferroso e fenantrolina, associados ao ligante nitrogenado ZIF-8, que é uma estrutura de imidazólio zeolítico à base de Zn). Considerando proporções equivalentes de Fe, são observados valores similares de densidades de corrente em relação aos resultados da Figura 19, exceto em potenciais menores, em que no estudo da literatura são indicados valores de densidade de corrente superiores a  $-15 \text{ mA cm}^{-2}$  no potencial de  $-1,0 \text{ V vs. ERH}$ . Apesar disso, o comportamento da curva é análogo. Isto também se aplica a outros trabalhos na literatura, em que se usou catalisadores com características similares (JU *et al.*, 2017; LEONARD *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2018a; ZHU; LIU; QIAO, 2016). Outras comparações foram indicadas a frente na Tabela 5.

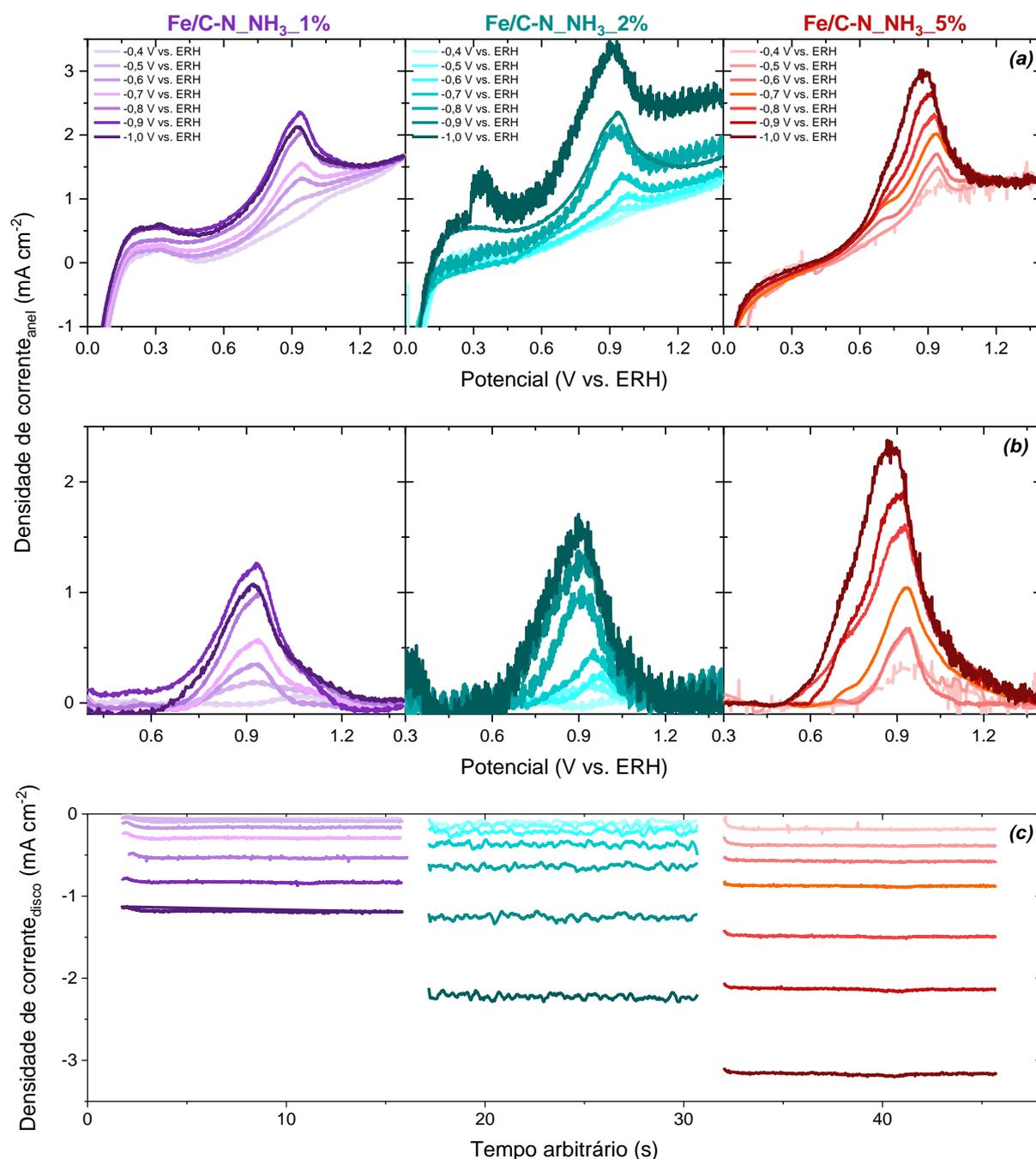
Após a realização desses testes acima discutidos, foram conduzidas as medidas no anel, com os catalisadores contidos no disco para analisar paralelamente a oxidação do produto da  $\text{RRCO}_2$ . Nas Figura 20a e Figura 21a estão apresentadas as varreduras anódicas dos voltamogramas obtidos no anel à velocidade de varredura de, respectivamente,  $25$  e  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , tendo no disco os catalisadores sido mantidos em vários potenciais catódicos constantes. Os respectivos comportamentos obtidos no disco estão apresentados nas Figura 20c e Figura 21c. Observa-se que os picos de correntes dos processos de oxidação na Pt estão deslocados em relação ao caso do disco de Au, localizando-se nestes casos em torno de  $0,9 \text{ V vs. ERH}$  e indicando a formação de outro produto orgânico na redução do CO nos catalisadores, sendo este possivelmente o íon formiato (ZHU *et al.*, 2018). A similaridade dos voltamogramas obtidos no anel de Pt para solução padrões de formiato (Figura 22a) com aqueles apresentados nas Figura 20a e Figura 21a fornece forte evidência que confirma a formação deste produto.

Figura 20 - Resultados do EDAR dos catalisadores de 1, 2 e 5% de Fe ( $m_{Fe}/m_C$ ) para velocidade de varredura de  $25 \text{ mV s}^{-1}$ , (a) pela voltametria cíclica realizada no anel de Pt, e (b) respectivo pico com a linha de base subtraída. (c) Resposta da cronoamperometria no disco em que está ancorado o catalisador. Experimentos realizados em uma solução de  $\text{KHCO}_3$  0,1 M tratado com Chelex® 100 e saturado de  $\text{CO}_2$  durante 30 minutos. Foi utilizado uma velocidade de rotação do eletrodo de 1600 rpm e diferentes potenciais para  $\text{RRCO}_2$ .



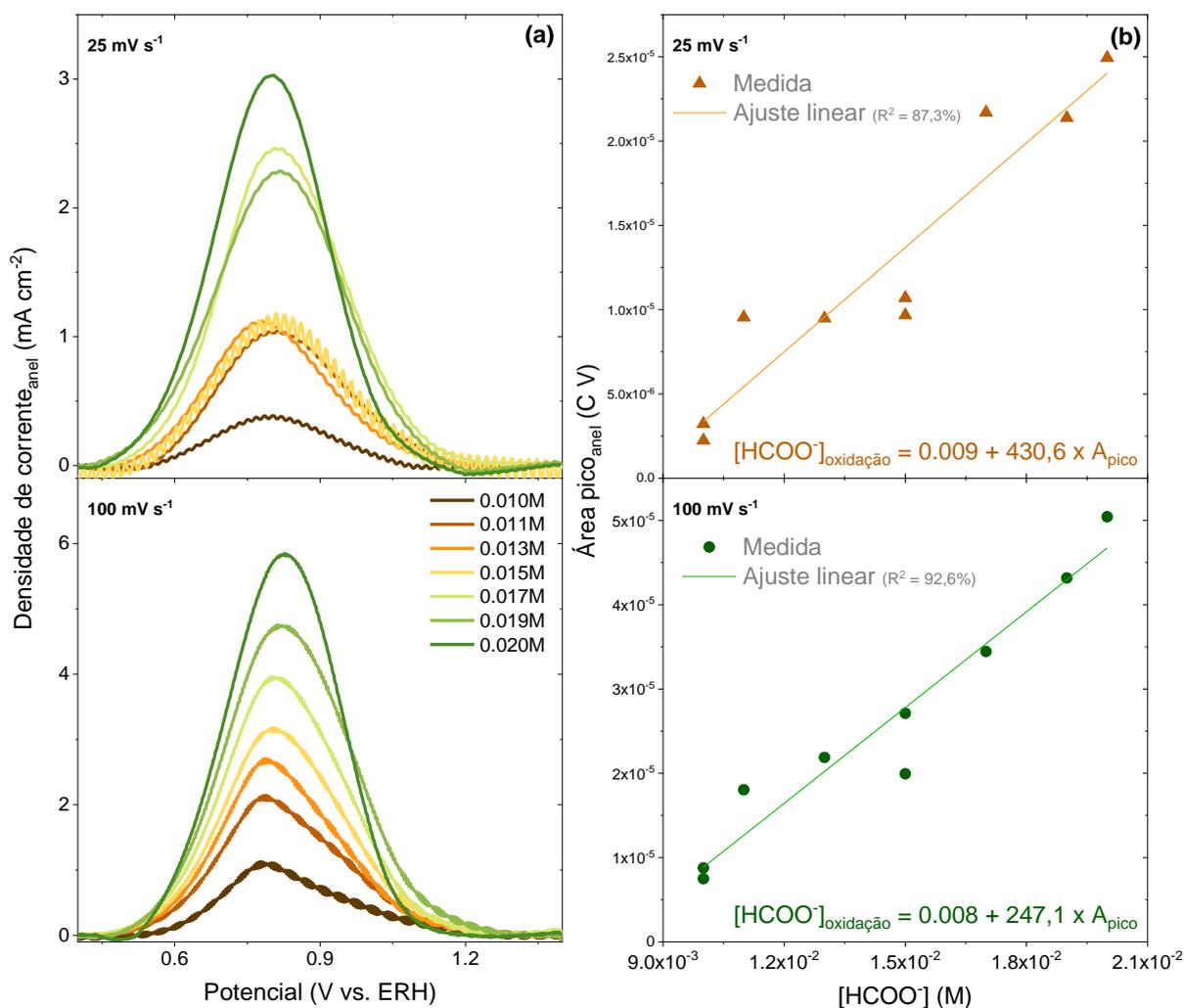
Fonte: autoria própria.

Figura 21 - Replicação da Figura 20 para a velocidade de varredura de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Resultados do EDAR (a) pela voltametria cíclica realizada no anel de Pt, e (b) respectivo pico com a linha de base subtraída. (c) Resposta da cronoamperometria no disco em que está ancorado o catalisador. Experimentos realizados em uma solução de  $\text{KHCO}_3$   $0,1 \text{ M}$  tratado com Chelex® 100 e saturado de  $\text{CO}_2$  durante 30 minutos. Foi utilizado uma velocidade de rotação do eletrodo de  $1600 \text{ rpm}$  e diferentes potenciais para  $\text{RRCO}_2$ .



Fonte: autoria própria.

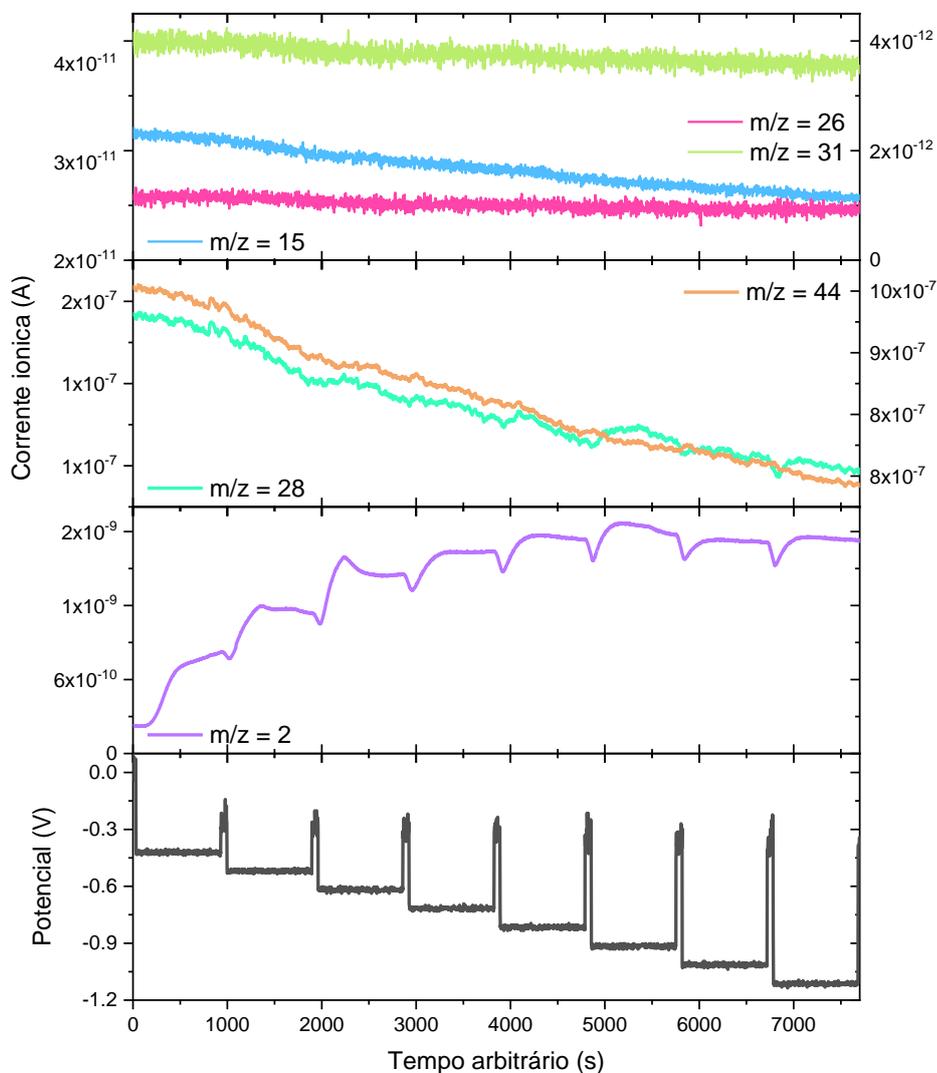
Figura 22 - Construção da curva de calibração de formiato para o eletrodo de anel de Pt, a partir da área de pico de oxidação dos (a) voltamogramas do eletrodo de anel de Pt em um sistema com determinadas concentrações de formiato, com a linha de base subtraída. (b) Curva de calibração para os cálculos da EF, para 25 e 100  $\text{mV s}^{-1}$  (esquerda e direita). Experimentos realizados em uma solução de  $\text{KHCO}_3$  0,1 M tratado com Chelex® 100 e saturado de  $\text{CO}_2$  durante 30 minutos. Foi utilizado uma velocidade de rotação do eletrodo de 1600 rpm e diferentes potenciais para  $\text{RRCO}_2$ . Unidade da integral da área de pico dado por CV.



Fonte: autoria própria.

A possibilidade de formação de outros produtos voláteis, eventualmente produzidos no eletrodo de disco foi investigado por medidas de DEMS. Estes resultados estão apresentados na Figura 23 para o eletrodo contendo o catalisador Fe/C-N\_NH<sub>3</sub>\_5%. Para estas medidas, alternou-se os potenciais de -0,4 até -1,1 V vs. ERH, com aplicação durante 15 minutos em cada caso, em intervalos de 0,1 V.

Figura 23 - Corrente iônica em potencial em função do tempo, obtidos por DEMS em potencial de -0,4 até 1,1 V vs. ERH, com intervalo de 0,1 V. Experimento realizado com catalisador Fe/C-N-NH<sub>3</sub>\_5% suportado em um eletrodo de carbono vítreo, em KHCO<sub>3</sub> 0,1 M, saturado de CO<sub>2</sub>. Monitoramento de m/z=2, 15, 26, 28, 31 e 44. As curvas de correntes de escala similar estão apresentadas no mesmo quadro.



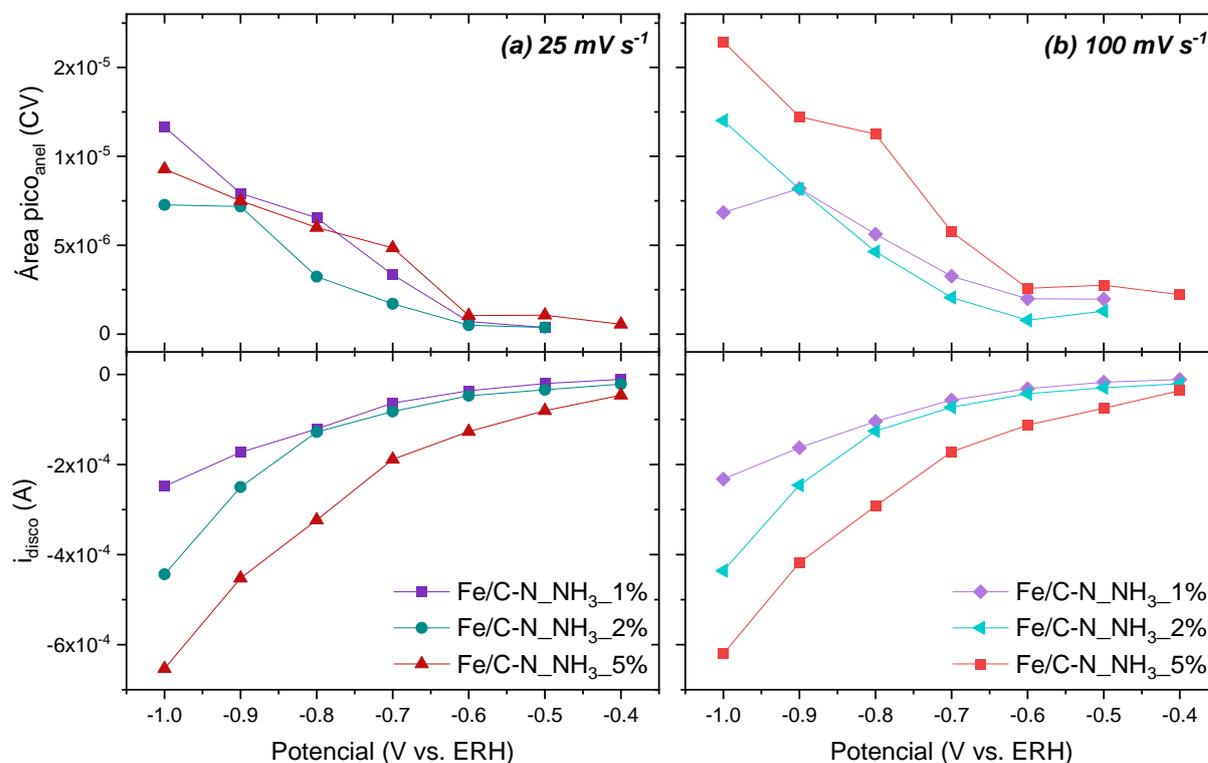
Fonte: autoria própria.

As análises das correntes iônicas mostram que não foram obtidas leituras para a m/z = 15, 26, 31, referentes a metano, etano e álcoois, respectivamente (SOUZA; LIMA, 2021). Os decaimentos dos sinais nestas razões (m/z) devem ser decorrentes da mudança na linha de base no registro da corrente iônica causada pela formação progressiva de H<sub>2</sub>, conforme é observada pelo sinal em m/z = 2. Nas curvas de CO e CO<sub>2</sub> (m/z = 44 e 28), o decaimento da linha de base é também verificado, porém deve-se observar que, no caso do CO<sub>2</sub>, há um consumo constante em função do tempo e do potencial aplicado. Esse resultado está de acordo com a constatação anterior

acerca da produção substancial de  $H_2$ , além de complementar a hipótese da formação do íon formiato (não volátil, portanto, não detectado por DEMS).

Os resultados voltamétricos do eletrodo de anel apresentados nas Figura 20a e Figura 21a foram utilizados para obter a eficiência faradáica (EF) dos materiais desenvolvidos para a produção de formiato. Para isso foram inicialmente determinadas as áreas dos picos voltamétricos, depois de descontadas as correspondentes linhas de base, conforme ilustram as Figura 20b e Figura 21b. O mesmo procedimento foi usado no caso das curvas para as soluções padrão de formiato (Figura 22a). Os resultados das áreas voltamétricas para as velocidades de varredura de 25 e 100  $mV s^{-1}$  das Figura 19b e 20b foram então graficados em função do potencial do eletrodo de disco contendo os catalisadores, conjuntamente com as médias das densidades de corrente de redução de  $CO_2$  das cronoamperometrias do disco (Figura 24). Já, nos casos das soluções padrão, os picos voltamétricos foram graficados em função da concentração de íons formiato em solução (Figura 22b).

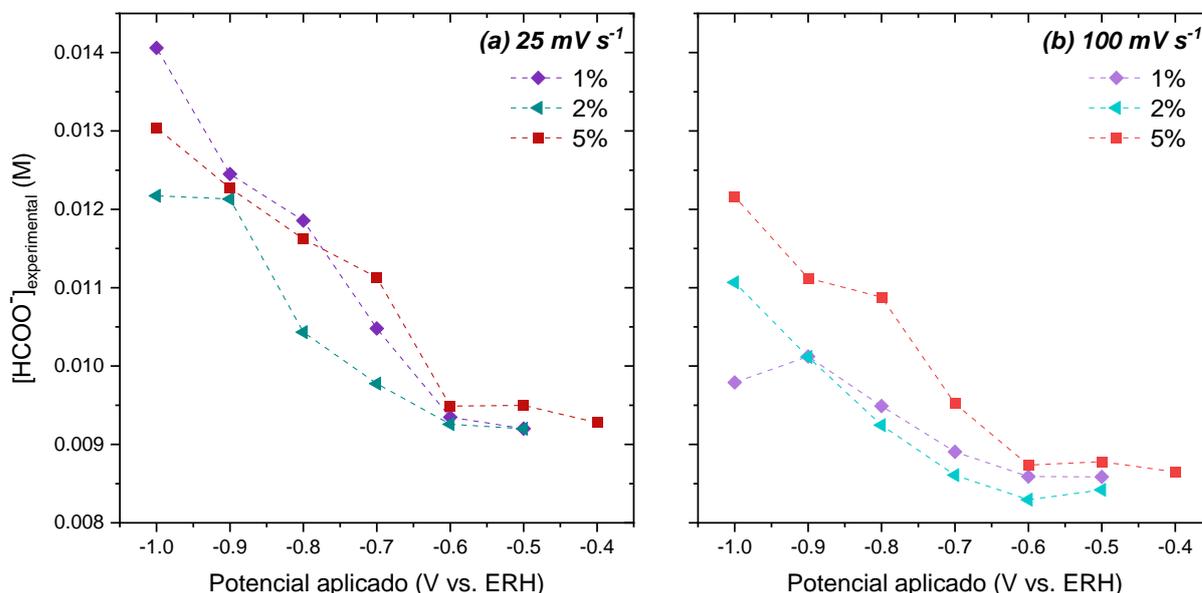
Figura 24 - Relação dos resultados, sob velocidades de varredura de (a) 25 e (b) 100  $mV s^{-1}$ , extraídos da técnica do EDAR: densidade de corrente média para  $RRCO_2$  no disco catalisador nos quadros inferiores, e nos quadros superiores, a área do pico de oxidação do produto da  $RRCO_2$  no anel de Pt.



Fonte: autoria própria.

As retas obtidas na Figura 22b foram utilizadas como padrão para converter as áreas dos picos mostradas nas Figura 20b e Figura 21b nas correspondentes concentrações de formiato em solução (Figura 25a,b), as quais foram em seguida usadas para o cálculo da eficiência faradaica do processo que ocorre no disco. Estas concentrações de formiato são originadas pelas correntes de redução de CO<sub>2</sub> no catalisador contido no disco, as quais serão tanto maiores quanto maior for a eficiência faradáica de conversão de CO<sub>2</sub> a formiato.

Figura 25 - Valores de concentração de formiato obtidos nos cálculos das áreas de picos de oxidação na Pt, utilizando a curva de calibração dos três catalisadores com diferentes razões de Fe, para (a) 25 e (b) 100 mV s<sup>-1</sup>.



Fonte: autoria própria.

Neste trabalho, a corrente que circula no disco pode ser utilizada para obter a concentração de formiato máxima possível gerada em cada situação (tipo de catalisador, potencial do eletrodo), usando-se a lei de Faraday para obter no número de mols de formiato gerado em um intervalo de tempo (t) (ZHU *et al.*, 2018):

$$n_{teorico} = \frac{i_{disco} t}{2F} \quad (I)$$

onde,  $i_{disco}$  = corrente no disco, F = constante de Faraday;  $n_{teorico}$  pode ser convertido em concentração de formiato pela equação:

$$[HCOO^-]_{teórico} = \frac{i_{disco} t}{2F} / V \quad (II)$$

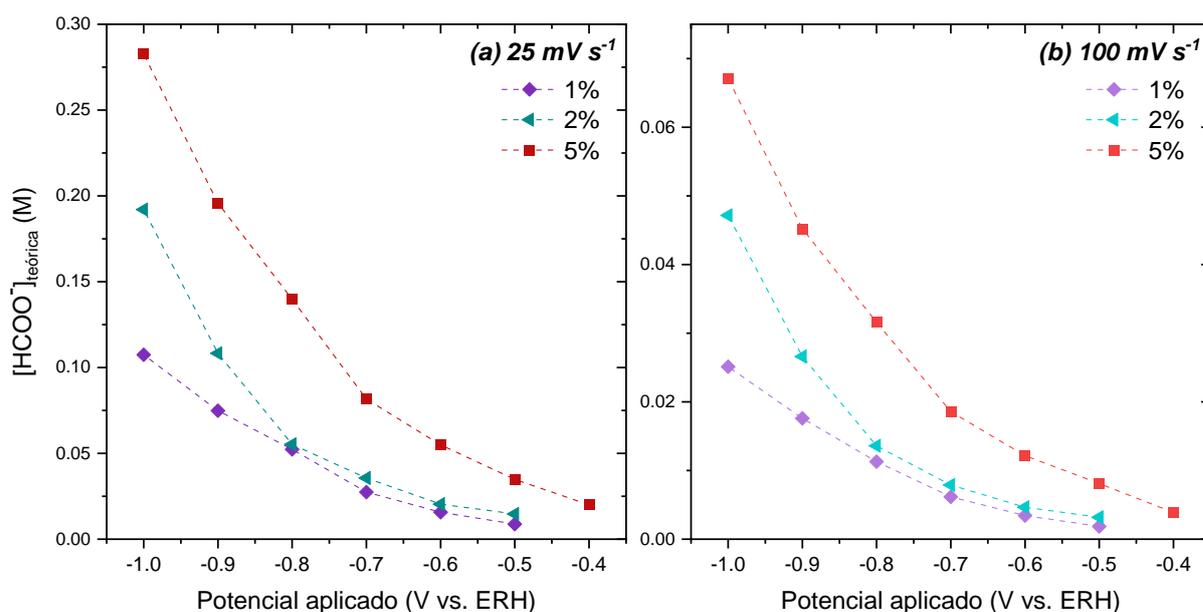
Para estes cálculos, o volume (V) foi estimado adotando-se um cilindro com a espessura da camada de difusão ( $\delta$ ) ditada pela Equação III (abaixo) e considerando o raio interno do eletrodo de anel de 0,33 cm (Figura 2), sendo  $\delta$  calculado pela lei de Fick (SUN; CHEN, 2016):

$$\delta = 1,61 D^{\frac{1}{3}} \nu^{\frac{1}{6}} \omega^{-\frac{1}{2}} = 1,59 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \quad (\text{III})$$

sendo, D = coeficiente de difusão de  $\text{CO}_2$ ,  $D(\text{CO}_2) = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (CADOGAN; MAITLAND; TRUSLER, 2014);  $\nu$  = viscosidade cinemática da água,  $\nu = 0,893 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e  $\omega$  = velocidade angular do eletrodo rotatório usada nos experimentos,  $\omega = 2\pi f/60 = 167,6 \text{ s}^{-1}$  ( $f = 1600 \text{ rpm}$ ).

Para fins do presente cálculo, o tempo (t) indicado na equação (I) refere-se ao período compreendido na obtenção da curva voltamétrica anódica no anel. Com a alteração da velocidade de varredura, os valores para essa variável são distintos, sendo os períodos para 25 e 100  $\text{mV s}^{-1}$  iguais a 44 e 11 segundos, respectivamente. Foi assumido que neste período do tempo a corrente no disco ( $i_{disco}$ ) é constante (de fato o valor médio da corrente neste período foi usado). Na Figura 26 estão apresentados os valores resultantes deste cálculo.

Figura 26 - Valores de concentração de formiato obtidos nos cálculos das correntes de  $\text{RRCO}_2$  no eletrodo de disco em que é ancorado os três catalisadores com diferentes razões de Fe, utilizando as equações acima apresentadas, para (a) 25 e (b) 100  $\text{mV s}^{-1}$ .



Fonte: autoria própria.

Deve ser notado que a corrente no disco gera um fluxo aproximadamente constante do produto que vai ocupando o volume considerado acima. Com o passar do tempo, a rotação do eletrodo começa a arrastar parte deste produto para fora da camada difusora, caso o tempo da varredura do potencial do anel seja elevado (para muito baixa velocidade de varredura), até que uma situação estacionária seja atingida. Contrariamente o fluxo de produto pode não propiciar uma concentração radial estacionária, caso o tempo seja pequeno (para muito alta velocidade de varredura). Neste último caso, a resposta voltamétrica passa a ser significativamente afetada por fenômenos capacitivos e difusionais, que incrementam as correntes registradas no anel e que complicam a aplicação das equações desenvolvidas.

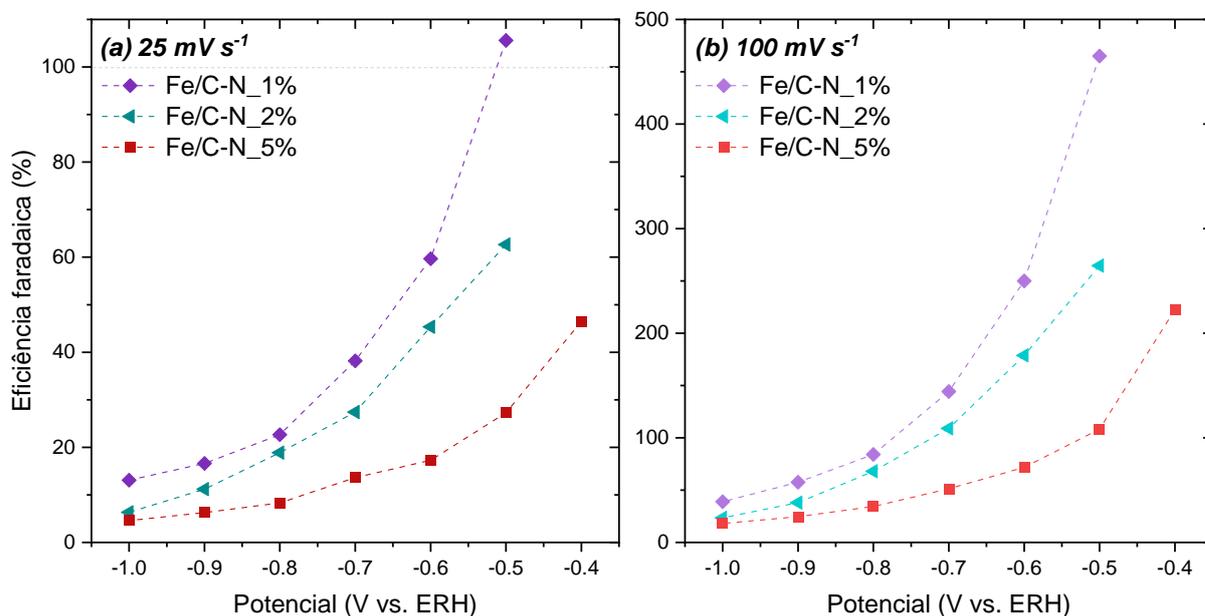
Apesar destas limitações, os valores das eficiências faradaicas (EF) aqui calculadas foram obtidos a partir dos valores das concentrações colocadas nas ordenadas da Figura 25(a,b) ( $[HCOO^-]_{experimental}$ ) divididos pelos correspondentes valores de concentrações teóricas ( $[HCOO^-]_{teórico}$ ) calculadas pela equação (II):

$$EF = \frac{[HCOO^-]_{experimental}}{[HCOO^-]_{teórico}} \quad (IV)$$

sendo os resultados apresentados na Figura 27(a,b), para as duas velocidades de varredura de obtenção dos voltamogramas no eletrodo de anel.

A análise das curvas de EF, apresentadas na Figura 27, mostra que quando a velocidade de varredura usada foi de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , os cálculos não levaram a valores fisicamente válidos pois estão superando o valor máximo possível de 100%, em particular em baixos potenciais no disco. Esta situação deve ser reflexo do fato de que as correntes voltamétricas produzidas têm forte contribuição daquelas originadas por fenômenos capacitivos/difusionais não compensados pelo ajuste das linhas de base, que invalidam o seu uso no modelo adotado. Já no caso da velocidade de  $25 \text{ mV s}^{-1}$ , os resultados podem ser considerados coerentes e, ao menos semi-quantitativamente, devem fornecer resultados mais próximos da validade. Apesar das limitações apontadas, em ambas as velocidades de varredura há uma completa concordância entre as tendências vistas em todos os casos de que a EF diminui com o aumento do potencial catódico.

Figura 27 - Eficiência faradaica calculada a partir dos dados obtidos sob duas velocidades de varredura ( $25$  e  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ), para os três catalisadores com Fe 1, 2 e 5% para a formação do íon formiato durante a  $\text{RRCO}_2$ .



Fonte: autoria própria.

Por fim, pode-se também concluir pelos resultados da Figura 27(a,b) que o material mais ativo para promover a formação do íon formiato durante  $\text{RRCO}_2$  é aquele com menor proporção de Fe (Fe/C-N\_NH<sub>3</sub>\_1%), por produzir praticamente a mesma quantidade do produto (ver voltamogramas da Figura 20) que os outros materiais, no entanto, envolvendo menores densidades de corrente no disco contendo o catalisador. Em resumo, conclui-se que as EFs seguem a seguinte ordem: (Fe/C-N\_NH<sub>3</sub>\_1%) > (Fe/C-N\_NH<sub>3</sub>\_2%) > (Fe/C-N\_NH<sub>3</sub>\_5%).

A Tabela 5 foi construída para resumir os valores de densidade de corrente da  $\text{RRCO}_2$  e da EF no potencial de  $-0,7 \text{ V vs. ERH}$  para os materiais testados neste trabalho, em comparação com resultados para materiais similares estudados na literatura. Em cada caso, apresenta-se os componentes da síntese dos catalisadores, em sua maioria do tipo Fe-N-C, a concentração do metal usada na síntese e duas condições experimentais empregadas nas investigações eletroquímicas: a velocidade de varredura de obtenção da curva de polarização e a carga do material no eletrodo. A comparação foi realizada no potencial de  $-0,7 \text{ V vs. ERH}$  por este ser o ponto de início (*on-set*) do aumento das atividades catalíticas para os materiais deste trabalho.

Nota-se a alta complexidade de se fazer uma comparação direta dos valores de densidade de corrente entre os materiais, exceto por certa similaridade acerca do comportamento das curvas de polarização para a  $\text{RRCO}_2$ , que em todos os casos pontuam inequivocamente a capacidade dos catalisadores em promover a reação. Conforme indicação da Tabela 5, nos trabalhos (a-c) são usados materiais mais similares àqueles aqui produzidos, ou seja, trata-se de materiais preparados a partir de um complexo nitrogenado de Fe, embora usando diferentes precursores. Para esses casos, são observadas correntes ligeiramente maiores nos estudos da literatura e que também há a produção exclusiva do gás de síntese, em lugar do formiato aqui observada. Fatores como o teor de Fe no catalisador e a sua carga no eletrodo explicam as diferenças nas densidades de corrente, porém, a diferente seletividade quanto aos produtos formados deve vincular-se a fatores intrínsecos dos catalisadores aqui produzidos em relação aos da literatura. Isto concorda com a observação de que no trabalho (d), tem-se um aumento da produção de CO em um catalisador que tem como suporte um óxido de grafeno dopado com  $\text{NH}_3$ . Por fim, deve ser enfatizado que a produção de formiato a partir da  $\text{RRCO}_2$  tem sido reportada bastante frequentemente, como por exemplo em eletrodos contendo cobre como catalisador (ZHU *et al.*, 2018).

Acerca do resultado eletroquímico mais promissor para a  $\text{RRCO}_2$  observado para o material com 1% de Fe e a consequente formação do íon formiato, durante os estudos de caracterização físico-química foram pontuados alguns fatores que podem justificar essa observação: Por exemplo, estes resultados sugerem que em sua composição havia menor proporção de óxidos, o que indica que o material deve apresentar regiões bem distribuídas de Fe-N sobre a rede de carbono e menor segregação de partículas de Fe, as quais devem levar à maior formação de  $\text{H}_2$  em detrimento do formiato como observado para os outros catalisadores. A existência dessas características é visualizada pela imagem de TEM-EDS (Figura 10) e no espectro de XPS de N 1s (Figura 14), além de serem consistentes com menor o grau de defeitos do carbono neste material, conforme observado pelos espectros de Raman.

Tabela 5 - Resultados da  $RRCO_2$  para diferentes catalisadores de Fe-N-C sintetizados neste trabalho e revisados na literatura, em experimentos com eletrólito aquoso em temperatura ambiente. Os campos que se diferem do padrão Fe-N-C são indicados por um asterisco. A estimativa da concentração de Fe nos materiais sintetizados foi realizada pelas relações após a pirólise.

$m_{Fe}/m_c$	Precursor de Fe	[Fe] no material (m/m)	Ligante nitrogenado	Vel. de varredura ( $mV s^{-1}$ )	Carga catalisador ( $mg cm^{-2}$ )	$j_{-0,7 V vs. ERH}$ ( $mA cm^{-2}$ )	EF $_{-0,7 V vs. ERH}$
1%	Sulfato de amônio e Fe	1,0%	TPTZ	25	0,57	-1,1	Formato = 38%
2%		1,9%				-1,3	Formato = 27%
5%		4,4%				-2,4	Formato = 14%
Ref.	Precursor de Fe	[Fe] no material (m/m)	Ligante nitrogenado	Vel. de varredura ( $mV s^{-1}$ )	Carga catalisador ( $mg cm^{-2}$ )	$j_{-0,7 V vs. ERH}$ ( $mA cm^{-2}$ )	EF $_{-0,7 V vs. ERH}$
(a)	Acetato ferroso e fenantrolina	1,5%	ZIF-8	-	-	-5,0	CO =65% H <sub>2</sub> =23%
(b)	FeCl <sub>x</sub>	6,0%	PANI	5	0,78	-7,5	CO =55% H <sub>2</sub> =45%
(c)	FeCl <sub>x</sub>	25%	bipy	5	0,76	< -10,0	CO =42% H <sub>2</sub> =55% CH <sub>4</sub> =0,3%
(d)	FeCl <sub>3</sub>	0,52%	*Dopagem de NH <sub>3</sub> em óxido de grafeno	20	0,32	-4,5	CO =70% CH <sub>4</sub> <5%

Fonte: (a) HUAN et al., 2017; (b) VARELA et al., 2015; (c) JU et al., 2017; (d) ZHANG et al., 2018a.

#### 4. CONCLUSÕES

O desenvolvimento do trabalho cumpriu seus objetivos, a partir da síntese dos catalisadores nitretados pelo complexo de TPTZ e Fe, e suas subsequentes análises físico-químicas e eletroquímicas. Trabalhou-se com os materiais com distintas proporções de Fe em relação ao carbono, com valores de 1, 2 e 5%, com testes preliminares com 10 e 20%.

A principal resposta da ATG foi quanto a fixação do TPTZ contida no catalisador durante o tratamento pirolítico, em que é observado indícios de presença do TPTZ na massa final do catalisador a partir das comparações entre a relação dos materiais da síntese e a massa residual das medidas. Também obteve-se evidências conclusivas da incorporação de N e Fe no carbono em temperatura acima de 500 °C, formados a partir dos resíduos da decomposição do TPTZ e de amônio residual. No entanto, notou-se que a oxidação do carbono ou a deposição de grupos de enxofre podem também ocorrer, em particular devido à formação de grupos oxigenados/sulfetados ativos oriundos da decomposição do íon sulfato. Foi obtida uma relação linear entre a perda de massa durante o tratamento térmico em relação a proporção de carbono inicial, tal que quanto maior a massa de carbono, menor o decaimento de massa total da amostra. Provou-se que não há fenômenos de perdas de massa que ocorrem após o tratamento a 800 °C. Os difratogramas de raios X obtidos antes e após ao tratamento de pirólise dos materiais (atmosfera de NH<sub>3</sub> a 800 °C por três horas), processo que é estudado pelas análises termogravimétricas, indicaram que a presença de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e/ou ao FeN, como esperado para estes materiais. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão assim como resultados de espectroscopia Raman revelaram o caráter heterogêneo do material, mas que também apresentaram claras evidências de formação de partículas contendo Fe. Apesar disso, são evidenciadas claramente por EDS a presença majoritária de regiões com Fe e N distribuídos em regiões que aparentemente contém apenas redes monoatômicas do carbono sem formação de partículas. Os espectros de XPS para C1s, Fe 2p e N1s foram evidenciadas respostas semelhantes para todos os materiais, com as maiores resoluções encontradas para o material de Fe 5%, em que foi possível fazer a identificação dos picos nos espectros que permitiram fundamentar a identificação da formação dos grupos apontados como

sítios ativos dos materiais para  $\text{RRCO}_2$ , correspondentes aos grupos piridínicos contendo coordenação  $\text{Fe-N}_x$

Em relação às análises eletroquímicas, primeiramente foi realizado um estudo importante para a otimização do sistema EDAR, que envolveu a utilização de uma célula com três compartimentos separados, de um eletrodo de referência de  $\text{Ag/AgCl/Cl}^-$  associado a um capilar de Luggin e de tratamento do eletrólito com a resina Chelex® 100 para limpeza de impurezas. Assim, reproduzindo resultados da literatura, foi comprovada a capacidade e os benefícios do sistema do eletrodo disco-anel rotatório para testes eletroquímicos da  $\text{RRCO}_2$ , com o anel de Pt como um sensor para a redução que acontece no disco (de Au ou o catalisador ancorado no carbono vítreo). Em comparação direta dos resultados dos materiais aos dos eletrodo de Au, foi demonstrado a consistência dos objetivos do trabalho, ao observar-se a atividade similar do catalisador de metal não nobre (Fe), obtendo valores superiores à do Au até o potencial de  $-0.6 \text{ V vs. ERH}$ , e em maiores potenciais, em torno de 20% menores. Há a formação principal de íons formiato, ao invés do monóxido de carbono comumente encontrado em Au. Este achado foi comprovado pelas curvas de calibração do eletrodo de anel de Pt e a partir das análises no DEMS, ao não obter leitura de CO ou outros produtos como álcoois. Estimativas dos valores da eficiência faradaica indicaram que a formação do íon formiato ocorre com menores eficiências em potenciais mais negativos que  $-0,7 \text{ V vs. ERH}$ , onde inicia-se o crescimento progressivo da produção de  $\text{H}_2$ . Ademais, este estudo demonstrou que o material com 1% Fe apresenta maiores eficiências faradáticas para a produção de íon formiato, em todo o intervalo de potencial investigado.

## 5. TRABALHOS FUTUROS

Deve ser ressaltado, que apesar da consistência encontrada nos resultados de EDAR no que tange as eficiências catalítica e faradaica dos materiais aqui desenvolvidos para a RRCO<sub>2</sub>, há com certeza a necessidade de se realizar trabalhos futuros usando outras técnicas analíticas, tal como cromatografias líquida e gasosa, para a validação da metodologia aqui desenvolvida. Assim será possível confirmar de forma definitiva as conclusões acima apontadas em relação a seletividade para a formação de formiato e os valores das eficiências faradaicas para a reação de redução de CO<sub>2</sub> nos catalisadores aqui investigados.

## REFERÊNCIAS

- ANWAR, M. N.; FAYYAZ, A.; SOHAIL, N. F.; KHOKHAR, M. F.; BAQAR, M.; KHAN, W. D.; RASOOL, K.; REHAN, M.; NIZAMI, A. S. CO<sub>2</sub> capture and storage: a way forward for sustainable environment. **Journal of Environmental Management**, Amsterdam, v. 226, p. 131–144, 2018.
- AOKI, A.; NOGAMI, G. Rotating ring-disk electrode study on the fixation mechanism of carbon dioxide. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 142, n. 2, p. 423–427, 1995.
- ARANA, C.; YAN, S.; KESHAVARZ-K., M.; POTTS, K. T.; ABRUÑA, H. D. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide with iron, cobalt, and nickel complexes of terdentate ligands. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 31, n. 17, p. 3680–3682, 1992.
- ARJMAND, M.; CHIZARI, K.; KRAUSE, B.; PÖTSCHKE, P.; SUNDARARAJ, U. Effect of synthesis catalyst on structure of nitrogen-doped carbon nanotubes and electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of their polymeric nanocomposites. **Carbon**, Oxford, v. 98, p. 358–372, 2016.
- BALTRUSCHAT, H. Differential electrochemical mass spectrometry. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, Washington, v. 15, n. 12, p. 1693–1706, 2004.
- BEZERRA, C. W. B.; ZHANG, L.; LEE, K.; LIU, H.; ZHANG, J.; SHI, Z.; MARQUES, A. L. B.; EDMAR P. MARQUES, E. P.; WU, S.; ZHANG, J. Novel carbon-supported Fe-N electrocatalysts synthesized through heat treatment of iron tripyridyl triazine complexes for the PEM fuel cell oxygen reduction reaction. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 53, n. 26, p. 7703–7710, 2008. a.
- BEZERRA, C. W. B.; ZHANG, L.; LEE, K.; LIU, H.; MARQUES, A. L. B.; MARQUES, E. P.; WANG, H.; ZHANG, J. A review of Fe–N/C and Co–N/C catalysts for the oxygen reduction reaction. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 53, n. 15, p. 4937–4951, 2008. b.
- BEZERRA, C. W. B.; ZHANG, L.; LIU, H.; LEE, K.; MARQUES, A. L. B.; MARQUES, E. P.; WANG, H.; ZHANG, J. A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 173, n. 2, p. 891–908, 2007.
- BIESINGER, M. C.; PAYNE, B. P.; GROSVENOR, A. P.; LAU, L. W. M.; GERSON, A. R.; SMART, R. S. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 257, n. 7, p. 2717–2730, 2011.
- BIO-RAD LABORATORIES. **Chelex 100 chelating ion exchange resin**: instruction manual). Hercules, [20--].

CADOGAN, S. P.; MAITLAND, G. C.; TRUSLER, J. P. M. Diffusion coefficients of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> in water at temperatures between 298.15 K and 423.15 K at pressures up to 45 MPa. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Washington, v. 59, n. 2, p. 519–525, 2014.

CARMO, M.; SANTOS, A. R. dos; POCO, J. G. R.; LINARDI, M. Physical and electrochemical evaluation of commercial carbon black as electrocatalysts supports for DMFC applications. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 173, n. 2, p. 860–866, 2007.

CAVE, E. R.; MONTOYA, J. H.; KUHL, K. P.; ABRAM, D. N.; HATSUKADE, T.; SHI, C.; HAHN, Christopher; NØRSKOV, Jens K.; JARAMILLO, Thomas F. Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction on Au surfaces: mechanistic aspects regarding the formation of major and minor products. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 19, n. 24, p. 15856–15863, 2017.

CHAPOVETSKY, A.; DO, T. H.; HAIGES, R.; TAKASE, M. K.; MARINESCU, S. C. Proton-assisted reduction of CO<sub>2</sub> by cobalt aminopyridine macrocycles. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 138, n. 18, p. 5765–5768, 2016.

CHIERICATO, G.; ARANA, C. R.; CASADO, C.; CUADRADO, I.; ABRUÑA, H. D. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide mediated by transition metal complexes with terdentate ligands derived from diacetylpyridine. **Inorganica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 300–302, p. 32–42, 2000.

CLARK, E. L.; SINGH, M. R.; KWON, Y.; BELL, A. T. Differential electrochemical mass spectrometer cell design for online quantification of products produced during electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 87, n. 15, p. 8013–8020, 2015.

COLLINS, P. F.; DIEHL, H.; SMITH, G. F. 2,4,6-Tripyridyl-s-triazine as reagent for iron. Determination of iron in limestone, silicates, and refractories. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 31, n. 11, p. 1862–1867, 1959.

DALTON, F. Historical origins of the rotating ring-disk electrode. **Interface Magazine**, Pennington, v. 25, n. 3, p. 50–59, 2016.

DU, C.; WANG, X.; CHEN, W.; FENG, S.; WEN, J.; WU, Y. A. CO<sub>2</sub> transformation to multicarbon products by photocatalysis and electrocatalysis. **Materials Today Advances**, Amsterdam, v. 6, p. 100071, 2020.

DUBÉ, P.; BRISARD, G. M. Influence of adsorption processes on the CO<sub>2</sub> electroreduction: an electrochemical mass spectrometry study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 582, n. 1–2, p. 230–240, 2005.

ELGRISHI, N.; ROUNTREE, K. J.; MCCARTHY, B. D.; ROUNTREE, E. S.; EISENHART, T. T.; DEMPSEY, J. L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 95, n. 2, p. 197–206, 2018.

FRANCKE, R.; SCHILLE, B.; ROEMELT, M. Homogeneously catalyzed electroreduction of carbon dioxide—methods, mechanisms, and catalysts. **Chemical Reviews**, Washington, v. 118, n. 9, p. 4631–4701, 2018.

FRIEBE, P.; BOGDANOFF, P.; ALONSO-VANTE, N.; TRIBUTSCH, H. A real-time mass spectroscopy study of the (electro)chemical factors affecting CO<sub>2</sub> reduction at copper. **Journal of Catalysis**, Maryland Heights, v. 168, n. 2, p. 374–385, 1997.

FU, Y.; LI, Y.; ZHANG, X.; LIU, Y.; QIAO, J.; ZHANG, J.; WILKINSON, D. P. Novel hierarchical SnO<sub>2</sub> microsphere catalyst coated on gas diffusion electrode for enhancing energy efficiency of CO<sub>2</sub> reduction to formate fuel. **Applied Energy**, Oxford, v. 175, p. 536–544, 2016.

GONÇALVES, M.; MOLINA-SABIO, M.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. Modification of activated carbon hydrophobicity by pyrolysis of propene. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, NL, v. 89, n. 1, p. 17–21, 2010.

GOYAL, A.; MARCANDALLI, G.; MINTS, V. A.; KOPER, M. T. M. Competition between CO<sub>2</sub> reduction and hydrogen evolution on a gold electrode under well-defined mass transport conditions. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 2, n. 1, 2020.

GROTE, J.-P.; ZERADJANIN, A. R.; CHEREVKO, S.; MAYRHOFER, K. J. J. Coupling of a scanning flow cell with online electrochemical mass spectrometry for screening of reaction selectivity. **Review of Scientific Instruments**, Melville, v. 85, n. 10, p. 104101, 2014.

GUPTA, S.; TRYK, D.; BAE, I.; ALDRED, W.; YEAGER, E. Heat-treated polyacrylonitrile-based catalysts for oxygen electroreduction. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 19, n. 1, p. 19–27, 1989.

GUTIÉRREZ-GUERRA, N.; GONZÁLEZ, J. A.; SERRANO-RUIZ, J. C.; LÓPEZ-FERNÁNDEZ, E.; VALVERDE, J. L.; DE LUCAS-CONSUEGRA, A. Gas-phase electrocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> to chemicals on sputtered Cu and Cu–C catalysts electrodes. **Journal of Energy Chemistry**, New York, v. 31, p. 46–53, 2019.

HANIF, A.; PIRZADA, B. M.; FAROOQ, R.; PEERZADA, G. M.; RIZVI, M. A. Review—CO<sub>2</sub> Attenuation: Electrochemical Methods and Perspectives. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 168, n. 5, p. 056515, 2021.

HARE, B. J.; MAITI, D.; RAMANI, S.; RAMOS, A. E.; BHETHANABOTLA, V. R.; KUHN, J. N. Thermochemical conversion of carbon dioxide by reverse water-gas shift chemical looping using supported perovskite oxides. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 323, p. 225–232, 2019.

HARGREAVES, J. S. J. Powder X-ray diffraction and heterogeneous catalysis. **Crystallography Reviews**, Abingdon, v. 11, n. 1, p. 21–34, 2005.

HARGREAVES, J. S. J. Some considerations related to the use of the Scherrer equation in powder X-ray diffraction as applied to heterogeneous catalysts. **Catalysis, Structure & Reactivity**, Abingdon, v. 2, n. 1–4, p. 33–37, 2016.

HOLBY, E. F.; WU, G.; ZELENAY, P.; TAYLOR, C. D. Structure of Fe–N<sub>x</sub>–C defects in oxygen reduction reaction catalysts from first-principles modeling. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 118, n. 26, p. 14388–14393, 2014.

HORI, Y. Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction on metal electrodes. *In*: MODERN aspects of electrochemistry. New York: Springer, 2008. p. 89–189.

HORI, Y.; MURATA, A.; TAKAHASHI, R.; SUZUKI, S. Enhanced formation of ethylene and alcohols at ambient temperature and pressure in electrochemical reduction of carbon dioxide at a copper electrode. **ChemInform**, Weinheim, v. 19, n. 24, p. 17–19, 1988.

HORI, Y.; KIKUCHI, K.; MURATA, A.; SUZUKI, S. Production of methane and ethylene in electrochemical reduction of carbon dioxide at copper electrode in aqueous hydrogencarbonate solution. **Chemistry Letters**, Tokyo, v. 15, n. 6, p. 897–898, 1986.

HORI, Y.; KIKUCHI, K.; SUZUKI, S. Production of CO and CH<sub>4</sub> in electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at metal electrodes in aqueous hydrogencarbonate solution. **Chemistry Letters**, Tokyo, v. 14, n. 11, p. 1695–1698, 1985.

HORI, Y.; MURATA, A.; TAKAHASHI, R. Formation of hydrocarbons in the electrochemical reduction of carbon dioxide at a copper electrode in aqueous solution. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: physical chemistry in condensed phases**, Cambridge, v. 85, n. 8, p. 2309, 1989.

HORI, Y.; WAKEBE, H.; TSUKAMOTO, T.; KOGA, O. Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at metal electrodes in aqueous media. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 39, n. 11–12, p. 1833–1839, 1994.

HUAN, T. N.; RANJBAR, N.; ROUSSE, G.; SOUGRATI, M.; ZITOLO, A.; MOUGEL, V.; JAOUEN, F.; FONTECAVE, M. Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> catalyzed by Fe–N–C materials: a structure–selectivity study. **ACS Catalysis**, Washington, v. 7, n. 3, p. 1520–1525, 2017.

IEA. **Data and statistics**: CO<sub>2</sub> emissions. Disponível em: [https://www.iea.org/data-and-statistics?country=WORLD&fuel=CO<sub>2</sub> emissions&indicator=TotalCO<sub>2</sub>](https://www.iea.org/data-and-statistics?country=WORLD&fuel=CO2%20emissions&indicator=TotalCO2). Paris, 2018. Acesso em: 1 dez. 2020.

JAOUEN, F.; JONES, D.; COUTARD, N.; ARTERO, V.; STRASSER, P.; KUCERNAK, A. Toward platinum group metal-free catalysts for hydrogen/air proton-exchange membrane fuel cells. **Johnson Matthey Technology Review**, London, v. 62, n. 2, p. 231–255, 2018.

JAWHARI, T.; ROID, A.; CASADO, J. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. **Carbon**, Oxford, v. 33, n. 11, p. 1561–1565, 1995.

JO, D. Y.; HAM, H. C.; LEE, K.-Y. Facet-dependent electrocatalysis in the HCOOH synthesis from CO<sub>2</sub> reduction on Cu catalyst: a density functional theory study. **Applied Surface Science**, Oxford, v. 527, n. April, p. 146857, 2020.

JU, W.; BAGGER, A.; HAO, G.-P.; VARELA, A. S.; SINEV, I.; BON, V.; CUENYA, B. R.; KASKEL, S.; ROSSMEISL, J. STRASSER, P. Understanding activity and selectivity of metal-nitrogen-doped carbon catalysts for electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>. **Nature Communications**, London, v. 8, n. 1, p. 944, 2017.

KATTEL, S.; ATANASSOV, P.; KIEFER, B. Catalytic activity of Co–Nx/C electrocatalysts for oxygen reduction reaction: a density functional theory study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 15, n. 1, p. 148–153, 2013.

KRAMM, U. I.; HERRMANN-GEPPERT, I.; BEHREND, J.; LIPS, K.; FIECHTER, S.; BOGDANOFF, P. On an easy way to prepare metal–nitrogen doped carbon with exclusive presence of MeN<sub>4</sub>-type sites active for the ORR. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 138, n. 2, p. 635–640, 2016.

LATES, V.; FALCH, A.; JORDAAN, A.; PEACH, R.; KRIEK, R. J. An electrochemical study of carbon dioxide electroreduction on gold-based nanoparticle catalysts. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 128, p. 75–84, 2014.

LEE, S. K.; KONDO, M.; NAKAMURA, G.; OKAMURA, M.; MASAOKA, S. Low-overpotential CO<sub>2</sub> reduction by a phosphine-substituted Ru(II) polypyridyl complex. **Chemical Communications**, Cambridge, v. 54, n. 50, p. 6915–6918, 2018.

LEFÈVRE, M.; DODELET, J. P.; BERTRAND, P. Molecular oxygen reduction in pem fuel cells: evidence for the simultaneous presence of two active sites in Fe-Based catalysts. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 106, n. 34, p. 8705–8713, 2002.

LEONARD, N.; JU, W.; SINEV, I.; STEINBERG, J.; LUO, F.; VARELA, A. S.; ROLDAN CUENYA, B.; STRASSER, P. The chemical identity, state and structure of catalytically active centers during the electrochemical CO<sub>2</sub> reduction on porous Fe–nitrogen–carbon (Fe–N–C) materials. **Chemical Science**, Cambridge, v. 9, n. 22, p. 5064–5073, 2018.

LI, C. W.; CISTON, J.; KANAN, M. W. Electroreduction of carbon monoxide to liquid fuel on oxide-derived nanocrystalline copper. **Nature**, London, v. 508, n. 7497, p. 504–507, 2014.

LI, L.; CHEN, B.; ZHUANG, Z.; NIE, J.; MA, G. Core-double shell templated Fe/Co anchored carbon nanospheres for oxygen reduction. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 399, p. 125647, 2020.

LI, Q.; RAO, X.; SHENG, J.; XU, J.; YI, J.; LIU, Y.; ZHANG, J. Energy storage through CO<sub>2</sub> electroreduction: a brief review of advanced Sn-based electrocatalysts and electrodes. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, Amsterdam, v. 27, p. 48–59, 2018.

LI, Y.; GUO, C.; LI, J.; LIAO, W.; LI, Z.; ZHANG, J.; CHEN, C. Pyrolysis-induced synthesis of iron and nitrogen-containing carbon nanolayers modified graphdiyne nanostructure as a promising core-shell electrocatalyst for oxygen reduction reaction. **Carbon**, Oxford, v. 119, p. 201–210, 2017.

LIM, R. J.; XIE, M.; SK, M. A.; LEE, J.-M.; FISHER, A.; WANG, X.; LIM, K. H. A review on the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> in fuel cells, metal electrodes and molecular catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 233, p. 169–180, 2014.

LIU, W.; ZHANG, L.; LIU, X.; LIU, X.; YANG, X.; MIAO, S.; WANG, W.; WANG, A.; ZHANG, T. discriminating catalytically active Fe<sub>Nx</sub> species of atomically dispersed Fe–N–C catalyst for selective oxidation of the C–H bond. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 139, n. 31, p. 10790–10798, 2017.

LUO, E.; CHU, Y.; LIU, J.; SHI, Z.; ZHU, S.; GONG, L.; GE, J.; CHOI, C. H.; LIU, C.; XING, W. Pyrolyzed M–N<sub>x</sub> catalysts for oxygen reduction reaction: progress and prospects. **Energy & Environmental Science**, Cambridge, v. 14, n. 4, p. 2158–2185, 2021.

MABBOTT, G. A. An introduction to cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 60, n. 9, p. 697, 1983.

MERCK. Sigma-Aldrich. **Catálogo de produto**: 2,4,6-Tri(2-pyridyl)-s-triazine, TPTZ. [S. l.], 2020. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/93285?lang=pt&region=BR>. Acesso em: 3 abr. 2020.

MORAES, R. S. **Investigação da Eletrocatalise de Interconversão do Par Dióxido de Carbono / Íons Formato para Aplicação em Ciclos de Estocagem de Hidrogênio**. Orientador: Fábio Henrique Barros de Lima. 2016. 85 f. Dissertação (Mestrado em Físico-química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

MUSTAFA, A.; LOUGOU, B. G.; SHUAI, Y.; WANG, Z.; TAN, H. Current technology development for CO<sub>2</sub> utilization into solar fuels and chemicals: a review. **Journal of Energy Chemistry**, New York, v. 49, p. 96–123, 2020.

NEJAT, P.; JOMEHZADEH, F.; TAHERI, M. M.; GOHARI, M.; MAJID, M. Z. A. A global review of energy consumption, CO<sub>2</sub> emissions and policy in the residential sector (with an overview of the top ten CO<sub>2</sub> emitting countries). **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 43, p. 843–862, 2015.

NIELSEN, M. R.; MOSS, A. B.; BJORNHUND, A. S.; LIU, X.; KNOP-GERICKE, A.; KLYUSHIN, A. Y.; GRUNWALDT, J. D.; SHEPPARD, T. L.; DORONKUN, D. E.; ZIMINA, A.; SMITSHUYSEN, T. E. L.; DMASGAARD, C. D.; WAGNER, J. B.; HANSEN, T. W. Reduction and carburization of iron oxides for Fischer–Tropsch synthesis. **Journal of Energy Chemistry**, New York, v. 51, p. 48–61, 2020.

NODA, H.; IKEDA, S.; ODA, Y.; IMAI, K.; MAEDA, M.; ITO, K. Electrochemical reduction of carbon dioxide at various metal electrodes in aqueous potassium hydrogen carbonate solution. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, Tokyo, v. 63, n. 9, p. 2459–2462, 1990.

OHTA, K.; KAWAMOTO, M.; MIZUNO, T.; LOWY, D. A. Electrochemical reduction of carbon dioxide in methanol at ambient temperature and pressure. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 28, n. 7, p. 717–724, 1998.

PAUL, P.; TYAGI, B.; BILAKHIYA, A. K.; BHADBHADE, M. M.; SURESH, E.; RAMACHANDRAIAH, G. Synthesis and Characterization of rhodium complexes containing 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine and Its metal-promoted hydrolytic products: potential uses of the new complexes in electrocatalytic reduction of carbon dioxide. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 37, n. 22, p. 5733–5742, 1998.

PINE RESEARCH INSTRUMENTATION. **E6R1 ChangeDisk RRDE Tips PEEK**. [S. l.], 2021. Disponível em: <https://pineresearch.com/shop/products/electrodes/rrde/e6r1-peek/#specifications>. Acesso em: 10 out. 2021.

QI, S.; WANG, J.; SONG, X.; FAN, Y.; LI, W.; DU, A.; ZHAO, M. Synergistic trifunctional electrocatalysis of pyridinic nitrogen and single transition-metal atoms anchored on pyrazine-modified graphdiyne. **Science Bulletin**, Pequim, v. 65, n. 12, p. 995–1002, 2020.

QIAO, J.; LIU, Y.; HONG, F.; ZHANG, J. A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 43, n. 2, p. 631–675, 2014.

QIAO, J.; LIU, Y.; ZHANG, J. **Electrochemical reduction of carbon dioxide**. New York: CRC Press, 2016.

RASUL, S.; PUGNANT, A.; XIANG, H.; FONTMORIN, J. M.; YU, E. H. Low cost and efficient alloy electrocatalysts for CO<sub>2</sub> reduction to formate. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, Amsterdam, v. 32, p. 1–10, 2019.

RÊGO, U. A.; LOPES, T.; BOTT-NETO, J. L.; GÓMEZ-MARIN, A. M.; TANAKA, A. A.; TICIANELLI, E. A. Non-Noble Fe-N<sub>x</sub>/C electrocatalysts on tungsten carbides/N-doped carbons for the oxygen reduction reaction. **Electrocatalysis**, New York, v. 10, n. 2, p. 134–148, 2019.

RÊGO, U. A. **Catalisadores à base de metais não nobres formados por carbeto de tungstênio/carbono com estruturas FeN<sub>x</sub> e N/C para reação de redução do oxigênio**. Orientador: Edson Antonio Ticianelli. 2018. 132 f. Tese (Doutorado em Físico-química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

RÊGO, U. A.; LOPES, T.; BOTT-NETO, J. L.; TANAKA, A. A.; TICIANELLI, E. A. Oxygen reduction electrocatalysis on transition metal-nitrogen modified tungsten carbide nanomaterials. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 810, n. January, p. 222–231, 2018.

RÊGO, U. A.; SGARBI, R.; LOPES, T.; DOS SANTOS, C. C.; TANAKA, A. A.; TICIANELLI, E. A. Effect of substrate and pyrolysis atmosphere of FeN<sub>x</sub> materials on electrocatalysis of the oxygen reduction reaction. **Electrocatalysis**, New York, v. 12, n. 5, p. 548–563, 2021.

REN, S.; WANG, Z.; BILAL, M.; FENG, Y.; JIANG, Y.; JIA, S.; CUI, J. Co-immobilization multienzyme nanoreactor with co-factor regeneration for conversion of CO<sub>2</sub>. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 155, p. 110–118, 2020.

RODRIGUEZ, P.; PLANA, D.; FERMIN, D. J.; KOPER, M. T. M. New insights into the catalytic activity of gold nanoparticles for CO oxidation in electrochemical media. **Journal of Catalysis**, Maryland Heights, v. 311, p. 182–189, 2014.

ROSEN, B. A.; SALEHI-KHOJIN, A.; THORSON, M. R.; ZHU, W.; WHIPPLE, D. T.; KENIS, P. J. A.; MASEL, R. I. Ionic liquid-mediated selective conversion of CO<sub>2</sub> to CO at low overpotentials. **Science**, Washington, v. 334, n. 6056, p. 643–644, 2011.

SÁNCHEZ, O. G.; BIRDJA, Y. Y.; BULUT, M.; VAES, J.; BREUGELMANS, T.; PANT, D. Recent advances in industrial CO<sub>2</sub> electroreduction. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, Amsterdam, v. 16, p. 47–56, 2019.

SHIBATA, H.; MOULIJN, J. A.; MUL, G. Enabling Electrocatalytic fischer–tropsch synthesis from carbon dioxide over copper-based electrodes. **Catalysis Letters**, New York, v. 123, n. 3–4, p. 186–192, 2008.

SILVA, W. O.; SILVA, G. C.; WEBSTER, R. F.; BENEDETTI, T. M.; TILLEY, R. D.; TICIANELLI, E. A. Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> on nitrogen-doped carbon catalysts with and without iron. **ChemElectroChem**, Weinheim, v. 6, n. 17, p. 4626–4636, 2019.

SONG, X.; ZHAO, J.; LI, Y.; SUN, Z.; YU, J. Thermal decomposition mechanism of ammonium sulfate catalyzed by ferric oxide. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, Pequin, v. 7, n. 2, p. 210–217, 2013.

SOUZA, M. L.; LIMA, F. H. B. Dibenzylidithiocarbamate-functionalized small gold nanoparticles as selective catalysts for the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to CO. **ACS Catalysis**, Washington, p. 12208–12219, 2021.

SPATARU, N.; TOKUHIRO, K.; TERASHIMA, C.; RAO, T. N.; FUJISHIMA, A. Electrochemical reduction of carbon dioxide at ruthenium dioxide deposited on boron-doped diamond. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 33, n. 12, p. 1205–1210, 2003.

SU, X.; MCCARDLE, K. M.; CHEN, L.; PANETIER, J. A.; JURSS, J. W. Robust and selective cobalt catalysts bearing redox-active bipyridyl-n-heterocyclic carbene frameworks for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction in aqueous solutions. **ACS Catalysis**, Washington, v. 9, p. 7398–7408, 2019.

SUN, D.; CHEN, Y.. Electrode Kinetics of CO<sub>2</sub> Electroreduction. *In*: QIAO, Jinli; LIU, Yuyu; ZHANG, JiuJun (org.). **Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide**. 1st. ed. New York: CRC Press, 2016. p. 103–154.

SUN, M.; DAVENPORT, D.; LIU, H.; QU, J.; ELIMELECH, M.; LI, J. Highly efficient and sustainable non-precious-metal Fe–N–C electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v. 6, n. 6, p. 2527–2539, 2018. a.

SUN, Y.; SINEV, I.; JU, W.; BERGMAN, A.; DRESP, S.; KUHL, S.; SPORI, C.; SCHMIES, H.; WANG, H.; BERNSMEIER, D.; PAUL, B.; SCHMACK, R.; KRAEHNERT, R.; CUENYA, B. R.; STRASSER, P. Efficient electrochemical hydrogen peroxide production from molecular oxygen on nitrogen-doped mesoporous carbon catalysts. **ACS Catalysis**, Washington, v. 8, n. 4, p. 2844–2856, 2018. b.

SUNG, S.; KUMAR, D.; GIL-SEPULCRE, M.; NIPPE, M. Electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction by imidazolium-functionalized molecular catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 139, n. 40, p. 13993–13996, 2017.

TIZZONI, A. C.; CORSARO, N.; D'OTTAVI, C.; LICOCCHIA, S.; SAU, S.; TARQUINI, P. Oxygen production by intermediate metal sulphates in sulphur based thermochemical water splitting cycles. **International Journal of Hydrogen Energy**, London, v. 40, n. 11, p. 4065–4083, 2015.

TYLUS, U.; JIA, Q.; STRICKLAND, K.; RAMASWAMY, N.; SEROV, A.; ATANASSOV, P.; MUKERJEE, S. Elucidating oxygen reduction active sites in pyrolyzed metal–nitrogen coordinated non-precious-metal electrocatalyst systems. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 118, n. 17, p. 8999–9008, 2014.

VARELA, A. S.; KROLCHEL, M.; LEONARD, N. D.; JU, W.; STEINBERG, J.; BAGGER, A.; ROSSMEISL, J.; STRASSER, P. pH effects on the selectivity of the electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction on graphene-embedded Fe–N–C motifs: bridging concepts between molecular homogeneous and solid-state heterogeneous catalysis. **ACS Energy Letters**, Washington, v. 3, n. 4, p. 812–817, 2018.

VARELA, A. S.; SAHRAIE, N. R.; STEINBERG, J.; JU, W.; OH, H.; STRASSER, P. Metal-Doped Nitrogenated Carbon as an Efficient Catalyst for Direct CO<sub>2</sub> Electroreduction to CO and Hydrocarbons. **Angewandte Chemie (International Edition)**, Weinheim, v. 54, n. 37, p. 10758–10762, 2015.

VARNELL, J. A.; TSE, E. C. M.; SCHULZ, C. E.; FISTER, T. T.; HAASCH, R. T.; TIMOSHENKO, J.; FRENKEL, A. I.; GEWIRTH, A. A. Identification of carbon-encapsulated iron nanoparticles as active species in non-precious metal oxygen reduction catalysts. **Nature Communications**, London, v. 7, n. 1, p. 12582, 2016.

VÉGH, J.. The Shirley background revised. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, Amsterdam, v. 151, n. 3, p. 159–164, 2006.

VICKERS, J. W.; ALFONSO, D.; KAUFFMAN, D. R. Electrochemical carbon dioxide reduction at nanostructured gold, copper, and alloy materials. **Energy Technology**, Weinheim, v. 5, n. 6, p. 775–795, 2017.

WADAS, A.; RUTKOWSKA, I. A.; BARTEL, M.; ZOLADEK, S.; RAJESHWAR, K.; KULESZA, P. J. Rotating ring-disk voltammetry: diagnosis of catalytic activity of metallic copper catalysts toward CO<sub>2</sub> electroreduction. **Russian Journal of Electrochemistry**, Moscow, v. 53, n. 10, p. 1194–1203, 2017.

WANG, M.-Q.; YANG, W.-H.; WANG, H.-H.; CHEN, C.; ZHOU, Z.-Y.; SUN, S.-G. Pyrolyzed Fe–N–C composite as an efficient non-precious metal catalyst for oxygen reduction reaction in acidic medium. **ACS Catalysis**, Washington, v. 4, n. 11, p. 3928–3936, 2014.

WANG, M.; YANG, Y.; LIU, X.; PU, Z.; KOU, Z.; ZHU, P.; MU, S. The role of iron nitrides in the Fe–N–C catalysis system towards the oxygen reduction reaction. **Nanoscale**, Cambridge, v. 9, n. 22, p. 7641–7649, 2017.

WANG, X. Y.; LIU, S. Q.; HUANG, K. L.; FENG, Q. J.; YE, D. L.; LIU, B.; LIU, J. L.; JIN, G. H. Fixation of CO<sub>2</sub> by electrocatalytic reduction to synthesis of dimethyl carbonate in ionic liquid using effective silver-coated nanoporous copper composites. **Chinese Chemical Letters**, London, v. 21, n. 8, p. 987–990, 2010.

WASMUS, S.; CATTANEO, E.; VIELSTICH, W. Reduction of carbon dioxide to methane and ethene—an on-line MS study with rotating electrodes. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 35, n. 4, p. 771–775, 1990

WU, J.; MAO, S.; SUN, J.; GOLAD, J. I.; TIWARY, C.; KIM, B.; ZHU, L.; CHOPRA, N.; ODEH, I. N.; VAJTAI, R.; YU, A. Z.; LOU, J.; DING, G.; KENIS, P. J. A.; AJAYA, P. M. A metal-free electrocatalyst for carbon dioxide reduction to multi-carbon hydrocarbons and oxygenates. **Nature Communications**, London, v. 7, n. 1, p. 13869, 2016.

WUTTIG, A.; SURENDRANATH, Y. Impurity ion complexation enhances carbon dioxide reduction catalysis. **ACS Catalysis**, Washington, v. 5, n. 7, p. 4479–4484, 2015.

XIANG, H.; MILLER, H. A.; BELLINI, M.; CHRISTENSEN, H.; SCOTT, K.; RASUL, S.; YU, E. H. Production of formate by CO<sub>2</sub> electrochemical reduction and its application in energy storage. **Sustainable Energy & Fuels**, Cambridge, v. 4, n. 1, p. 277–284, 2020.

XIE, H.; WANG, J.; ITHISUPHALAP, K.; WU, G.; LI, Q. Recent advances in Cu-based nanocomposite photocatalysts for CO<sub>2</sub> conversion to solar fuels. **Journal of Energy Chemistry**, New York, v. 26, n. 6, p. 1039–1049, 2017.

YANG, H.; SHI, R.; SHANG, L.; ZHANG, T. Recent advancements of porphyrin-like single-atom catalysts: synthesis and applications. **Small Structures**, Weinheim, v. 2, n. 6, p. 2100007, 2021.

ZHANG, C.; SHA, J.; FEI, H.; LIU, M.; YAZDI, S.; ZHANG, J.; ZHONG, Q.; ZOU, X.; ZHAO, N.; YU, H.; JIANG, Z.; RINGE, E.; YAKOBSON, B. I.; DONG, J.; CHEN, D.; TOUR, J. M. Single-atomic ruthenium catalytic sites on nitrogen-doped graphene for oxygen reduction reaction in acidic medium. **ACS Nano**, Washington, v. 11, n. 7, p. 6930–6941, 2017.

ZHANG, C.; YANG, S.; WU, J.; LIU, M.; YAZDI, S.; REN, M.; SHA, J.; ZHONG, J.; NIE, K.; JALILOV, A. S.; LI, Z.; LI, H.; YAKOBSON, B. I.; WU, Q.; RINGE, E.; XU, H.; AJAYAN, P. M.; TOUR, J. M. Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction with atomic iron-dispersed on nitrogen-doped graphene. **Advanced Energy Materials**, Weinheim, v. 8, n. 19, p. 1703487, 2018. a.

ZHANG, F.; CO, A. C. Rapid product analysis for the electroreduction of CO<sub>2</sub> on heterogeneous and homogeneous catalysts using a rotating ring detector. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 167, n. 4, p. 046517, 2020.

ZHANG, J.; PIETRO, W. J.; LEVER, A. B. P. Rotating ring-disk electrode analysis of CO<sub>2</sub> reduction electrocatalyzed by a cobalt tetramethylpyridoporphyrazine on the disk and detected as CO on a platinum ring. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 403, n. 1–2, p. 93–100, 1996.

ZHANG, W.; HU, Y.; MA, L.; ZHU, G.; WANG, Y.; XUE, X.; CHEN, R.; YANG, S.; JIN, Z. Progress and perspective of electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction for renewable carbonaceous fuels and chemicals. **Advanced Science**, Hoboken, v. 5, n. 1, p. 1700275, 2018. b.

ZHANG, X.; GUO, S.-X.; GANDIONCO, K. A.; BOND, A. M.; ZHANG, J. Electrocatalytic carbon dioxide reduction: from fundamental principles to catalyst design. **Materials Today Advances**, Amsterdam, v. 7, p. 100074, 2020.

ZHU, D. D.; LIU, J. L.; QIAO, S. Z. Recent Advances in Inorganic Heterogeneous Electrocatalysts for Reduction of Carbon Dioxide. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 28, n. 18, p. 3423–3452, 2016.

ZHU, X.; GUPTA, K.; BERSANI, M.; DARR, J. A.; SHEARING, P. R.; BRETT, D. J. L. Electrochemical reduction of carbon dioxide on copper-based nanocatalysts using the rotating ring-disc electrode. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 283, p. 1037–1044, 2018.

ZITOLO, A.; GOELLNER, V.; ARMEL, V.; SOUGRATI, M.-T.; MINEVA, T.; STIEVANO, L.; FONDA, E.; JAOUEN, F. Identification of catalytic sites for oxygen reduction in iron- and nitrogen-doped graphene materials. **Nature Materials**, Berlin, v. 14, n. 9, p. 937–942, 2015.