

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA - CCET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA ASSOCIATIVO UFMA/IFMA
DOUTORADO EM QUÍMICA ASSOCIATIVO UFMA-IFMA

ELEILDE DE SOUSA OLIVEIRA

**SÍNTESE DE UM ELETROCATALISADOR BIFUNCIONAL BASEADO NA
DOPAGEM DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO COM NITROGÊNIO**

São Luís – MA
2025

ELEILDE DE SOUSA OLIVEIRA

**SÍNTESE DE UM ELETROCATALISADOR BIFUNCIONAL BASEADO NA
DOPAGEM DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO COM NITROGÊNIO**

Tese apresentada ao Exame Geral de Defesa
como requisito obrigatório para obtenção do
título de Doutorado em Química Associativo
UFMA-IFMA

Orientador: Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka

São Luís – MA
2025

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka
(DEQUI-CCET-UFMA)

Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos
(DQ-ICE-UFAM, Manaus – AM)

Prof. Dr. José Ribeiro dos Santos Junior
(DQ-CCN-UFPI, Teresina – PI)

Profa. Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques
(DETQI-CCET-UFMA)

Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel
(DEQUI-CCET-UFMA)

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pela autora.

Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

de Sousa Oliveira, Eleilde.

SÍNTESE DE UM ELETROCATALISADOR BIFUNCIONAL BASEADO
NA DOPAGEM DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO COM NITROGÊNIO

/

Eleilde de Sousa Oliveira. - 2025.

61 f.

Orientador(a): Auro Atsushi Tanaka.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação
Doutorado em Química/CCET, Universidade Federal do
Maranhão, São Luís, 2025.

1. Reação de Redução de Oxigênio (RRO). 2. Reação
de Evolução de Oxigênio (REO). 3. Óxido de Grafeno
Reduzido (rGO). 4. N-doping. I. Atsushi Tanaka, Auro.
II. Título

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares e, em especial à minha mãe Elvira Oliveira, e meus filhos Paulo Yuri Oliveira, Bam Oliveira e Bellinha Oliveira, pelo apoio e compreensão durante esta jornada.

Agradeço aos meus amigos mais próximos e íntimos, Diogo Ferraro, Sanshaine Gaspar e Ádna Raquel pelo apoio, amizade e cuidado que sempre dispensaram a mim.

Ao Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka pela disposição e orientação científica neste trabalho.

À Profa. Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques pela qual tenho profunda admiração.

Ao Prof. Dr. Adolfo Lopes Figueredo do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, pela colaboração com o estudo estatístico.

Aos meus amigos e colegas Rayse Ferreira, Fellipe Pereira e Jhonatam Pinheiro que foram fundamentais na elaboração deste trabalho.

Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Marco Aurélio Suller Garcia ao qual tenho profunda admiração, afeto e gratidão pelo incentivo, apoio, ensinamentos e a amizade desde que nos conhecemos.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Química Associativo UFMA-IFMA (DQUIM) pela oportunidade de ingresso e a Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão (FAPEMA) pela bolsa concedida.

Aos demais não citados que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução deste trabalho.

RESUMO

O desenvolvimento de catalisadores bifuncionais eficientes e de baixo custo para as reações de redução de oxigênio (RRO) e de evolução de oxigênio (REO) é imprescindível para o avanço das tecnologias de células a combustível. Nesse sentido, o presente trabalho apresenta um estudo realizado para o desenvolvimento um catalisador bifuncional empregando fenantrolina como N-precursor para a dopagem de óxido grafeno reduzido (rGO). O catalisador preparado sob condições otimizadas por meio de um estudo estatístico multivariado, utilizando parâmetros como tempo (0,3 a 3,7 h), temperatura de pirólise (631,8 a 968,2 °C) e massa do precursor (59,8 a 110,2 mg), exibiu considerável atividade eletrocatalítica frente a RRO, com o envolvimento de 4 (quatro) elétrons. Além disso, a inclinação de Tafel registrada ($\sim 150 \text{ mV dec}^{-1}$) indicou a primeira transferência eletrônica como a etapa determinante da reação. Caracterizações morfológicas e físico-químicas (XPS, MEV, FT-IR e raios-X) forneceram informações sobre a estrutura do material, correlacionando a estabilidade e o desempenho catalítico observado com a temperatura e o tempo de pirólise. Notadamente, este estudo também mostrou que sob condições otimizadas, o mesmo precursor pode produzir diversos resultados. Neste sentido, o catalisador otimizado apresentou atividades eletrocatalíticas bifuncionais RRO/REO ($\Delta E = 1,05 \text{ V}$) em meio alcalino, com desempenho competitivo em comparação com catalisadores comerciais de Pt/C e catalisadores isentos de metal relatados na literatura. A atividade para REO foi avaliada por curvas de polarização, demonstrando o desempenho bifuncional do catalisador.

Palavras-chave: redução de oxigênio, evolução de oxigênio, óxido de grafeno reduzido.

ABSTRACT

The development of efficient and low-cost bifunctional catalysts for oxygen reduction (RRO) and oxygen evolution (REO) reactions is essential for the advancement of fuel cell technologies. In this sense, the present work presents a study carried out to develop a bifunctional catalyst using phenanthroline as N-precursor for the doping of reduced graphene oxide (rGO). The catalyst prepared under optimized conditions through a multivariate statistical study, using parameters such as time (0.3 at 3.7 h), pyrolysis temperature (631.8 at 968.2 °C) and catalyst mass (59.8 a 110.2 mg), exhibited considerable electrocatalytic activity against RRO, with the involvement of 4 (four) electrons. Furthermore, the recorded Tafel slope ($\sim 150 \text{ mV dec}^{-1}$) indicated the first electron transfer as the determining step of the reaction. Morphological and physicochemical characterizations provided information about the structure of the material, correlating the stability and catalytic performance observed with the temperature and pyrolysis time. Notably, this study also showed that under optimized conditions, the same precursor can produce diverse results. In this sense, the optimized catalyst showed electrocatalytic activities ORR / OER ($\Delta E = 1,05 \text{ V}$) in alkaline media, with competitive performance compared to commercial Pt/C catalysts and metal-free catalysts reported in the literature. The activity for REO was evaluated by polarization curves, demonstrating the bifunctional performance of the event.

Keywords: oxygen reduction, oxygen evolution, reduced graphene oxide.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1-** Eletrodo de disco rotatório a base de carbono vítreo (CV) construído com resina epóxi.20
- Figura 2 -** Voltamogramas cíclicos registrados sobre o eletrodo ECV antes (linha vermelha) e após modificação com rGO (linha preta) em soluções KOH 0,1 mol L⁻¹ na presença de N_{2(g)} (A) e na presença de O_{2(g)} (B), a uma velocidade de varredura do potencial de 50 mV s⁻¹. Temperatura ambiente.25
- Figura 3 -** Voltamogramas cíclicos registrados a diferentes velocidades de varredura do potencial sobre o ECV antes (A) e após modificação com rGO (B), em soluções KOH 0,1 mol L⁻¹ saturadas com O₂, temperatura ambiente.26
- Figura 4 –** Gráficos da dependência da corrente de pico (I_p) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial (v^{1/2}) para a RRO sobre o eletrodo ECV antes (A) e após modificação com rGO (B). (Dados extraídos da Figura 2).26
- Figura 5-** Relação entre log I_p vs. log v para a RRO sobre o eletrodo ECV antes (A) e após modificação com rGO (B). (Dados extraídos da Figura 2).27
- Figura 6 - (A)** Curvas de polarização de estado estacionário da RRO registrados sobre o eletrodo ECV antes (linha vermelha) e (B) após modificação com rGO a diferentes velocidades de rotação do eletrodo em solução KOH 0,1 mol L⁻¹ saturada com O₂, v= 10 mV s⁻¹, temperatura ambiente. Comparação entre as curvas de polarização registradas a 1600 rpm (C) e o número de elétrons (D) para a RRO sobre o eletrodo ECV antes (vermelho) e após modificação com rGO.28
- Figura 7-** Gráficos de Nyquist obtidos nos potenciais +0,247 V e +0,245 V para os eletrodos (vermelho) e ECV/rGO (preto), respectivamente, em solução KCl 0,1 mol L⁻¹ contendo K₃[Fe(CN)₆]/ K₄[Fe(CN)₆].29
- Figura 8-** Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR): (A) óxido de grafite (OG); (B) óxido de grafeno reduzido (rGO).30
- Figura 9-** Difrátogramas de raios-X do óxido de grafite (GO) e do óxido de grafeno reduzido (rGO) 31
- Figura 10 -** Curvas de polarização de estado estacionário para a RRO sobre o eletrodo ECV modificado com os precursores nitrogenados, realizados em solução KOH 0,1 mol L⁻¹ saturada com O₂. f= 1600 rpm, v= 10 mV s⁻¹, temperatura ambiente.32
- Figura 11 –** Estrutura da 1,10-fenantrolina.....33
- Figura 12 -** Curvas de polarização de estado estacionário para a RRO sobre o eletrodo ECV modificado com o catalisador rGO produzido sob as diferentes condições relacionadas na Tabela 1,34
- Figura 13 –** Estudo da influência da temperatura sobre a densidade de corrente e em relação ao número de elétrons (A); e o potencial de início da ORR (B). Dados extraídos da Tabela 4.36
- Figura 14-** Estudo da influência do tempo sobre a densidade de corrente e em relação ao número de elétrons (A); e o potencial de início da ORR (B). Dados extraídos da Tabela 4.36
- Figura 15 –** Estudo da influência da massa sobre a densidade de corrente e em relação ao número de elétrons (A); e o potencial de início da ORR (B). Dados extraídos da Tabela 4.37
- Figura 16 -** Gráfico de Pareto de efeitos padronizados em (A) potencial de iniciação da reação, E₀ e (B) número de elétrons envolvidos na reação, ne-.38

- Figura 17** - Superfície ajustada para E_0 em função da temperatura e do tempo, utilizando massa de catalisador: (A) 70 mg, (B) 85 mg e (C) 100 mg.....40
- Figura 18** - Superfície ajustada para n_e em função da temperatura e do tempo, usando massa de catalisador: (A) 70 mg, (B) 85 mg e (C) 100 mg.....41
- Figura 19**- Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os catalisadores: (A) de baixo desempenho (amostra 15); (B) de alto desempenho (amostra 13) e (C) otimizado (Otmz).....42
- Figura 20** - Espectros de XPS das transições (A) O 1s, (B) C 1s e (C) N 1s para a amostra 15 e catalisador otimizado.43
- Figura 21**- Incorporação do nitrogênio à superfície do rGO.....45
- Figura 22**- Mecanismos associativo e dissociativo para o rGO-N em meio alcalino.46
- Figura 23** – Reação de oxidação da água em condições alcalinas (LIANG et al., 2021).47
- Figura 24**- (A) Curvas de polarização do estado estacionário registrados a diferentes velocidades de rotação do eletrodo ECV modificado com o catalisador Otmz para a RRO em solução KOH 0,1 mol L⁻¹ saturada com O₂, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente. (B) Comparação da curva de polarização registrada a 1600 rpm com as obtidas com as amostras não otimizadas 6 e 13.49
- Figura 25**- Curvas de polarização de estado estacionário para a RRO sobre o eletrodo ECV modificado com Otmz e um catalisador comercial a base de Pt em soluções KOH 0,1 mol L⁻¹ saturada com O₂, $f = 1600 \text{ rpm}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente.50
- Figura 26** – Curvas de polarização de estado estacionário para a RRO em soluções KOH 0,1 mol L⁻¹ na presença de metanol em concentrações variando de 0,5 a 2,0 mol L⁻¹ obtidos com os catalisadores Otmz (A) e o comercial contendo 20 % de platina disperso sobre o carbono Vulcan XC-72R (B) em soluções KOH 0,1 mol L⁻¹ saturada com O₂. $f = 1600 \text{ rpm}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente.50
- Figura 27** – Curvas de polarização da REO registradas com o eletrodo ECV modificado com o catalisador Otmz e catalisadores comerciais Pt/Vulcan XC-72, La₂O₃ e TiO₂ em soluções KOH 0,1 mol L⁻¹. $f = 1600 \text{ rpm}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente.51
- Figura 28** – Gráficos de Tafel para a RRO sobre o catalisador Otmz e os catalisadores comerciais Pt/Vulcan XC-72, La₂O₃ e TiO₂ em soluções KOH 0,1 mol L⁻¹ saturadas com O₂.53
- Figura 29** – Teste de estabilidade para o catalisador Otmz em solução de KOH 0,1 M para a RRO: curvas de polarização de estado estacionários registrados antes e após 1000 ciclos de voltametria cíclica. $f = 1600 \text{ rpm}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente.54
- Figura 30** – Comparação da atividade bifuncional do catalisador Otmz (linha preta) com a do catalisador comercial Pt/Vulcan XC-72, para a RRO e REO em soluções KOH 0,1 mol L⁻¹.55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Planejamento fatorial para a otimização do suporte a base de grafeno e fenantrolina.....	22
Tabela 2 - Comparação da atividade catalítica para ORR para os eletrodos ECV e ECV/rGO.	28
Tabela 3 - Comparação da atividade catalítica ORR para os precursores nitrogenados ureia, melamina e fenantrolina.	33
Tabela 4 – Comparação das atividades eletrocatalíticas para a RRO em soluções alcalinas do eletrodo ECV modificado com rGO produzido sob diferentes condições de tratamento térmico.....	35
Tabela 5 - ANOVA para o modelo de segunda ordem ajustado aos dados experimentais de E_0 e n	39
Tabela 6 - Quantificação XPS de espécies de superfície na amostra 15 e amostra otimizada.....	44
Tabela 7 - Comparação das atividades eletrocatalíticas das amostras 6, 13 e Otmz com catalisadores para a RRO. Dados extraídos da Figura 24B.....	49
Tabela 8 – Comparativo da atividade eletrocatalítica do catalisador Otmz com a de alguns catalisadores livres de metal reportados na literatura.....	49
Tabela 9 – Comparativo da atividade eletrocatalítica bifuncional do catalisador Otmz com a de alguns catalisadores reportados na literatura.	55

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

E_0	Potencial de início de reação
$E_{1/2}$	Potencial de meia onda
ECV	Eletrodo de carbono vítreo
FT-IR	Espectro de infravermelho com transformada de Fourier
GL	Graus de Liberdade
I_p	Corrente do pico voltamétrico
MQ	Média Quadrática
MRQ	Média de regressão quadrática
MRR	Média de regressão residual
ne^-	Número de transferência de elétrons
OG	Óxido de grafite
Otmz	Otimizado
REO	Reação de evolução de oxigênio
rGO	Óxido de grafeno reduzido
rGO-N	Óxido de grafeno reduzido dopado com nitrogênio
RRO	Reação de redução de oxigênio
SQ	Soma Quadrática
VC	Voltametria cíclica
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	13
1.1	Catalisadores livres de metal para REO.....	14
1.2	Catalisadores sem metal à base de carbono e N-doping para a RRO.....	15
1.3	Catalisadores bifuncionais à base de carbono e livres de metal.....	16
2.	OBJETIVOS.....	18
2.1	Objetivo Geral.....	18
2.2	Objetivos Específicos.....	18
3.	PARTE EXPERIMENTAL.....	19
3.1	Reagentes e soluções.....	19
3.2	Instrumentação.....	19
3.3	Preparação do eletrodo de trabalho.....	19
3.4	Preparação do óxido de grafite (OG) e óxido de grafeno reduzido (rGO).....	20
3.5	Preparação dos precursores nitrogenados (ureia, melamina e fenantrolina).....	20
3.6	Planejamento fatorial.....	20
3.7	Preparação do rGO-N.....	23
3.8	Modificação da superfície do eletrodo CV.....	23
3.9	Medidas eletroquímicas e curvas de polarização.....	23
3.10	Caracterizações física e morfológica dos materiais.....	24
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
4.1	Comportamento eletroquímico e caracterização do eletrodo ECV/rGO.....	25
4.2	Estudo do precursor nitrogenado.....	32
4.2.1	<i>Estudo do precursor nitrogenado.....</i>	33
4.3	Estudo estatístico para otimização do suporte.....	34
4.4	A influência dos parâmetros (variáveis independentes).....	37
4.5	Caracterização morfológica de catalisadores.....	42
4.6	Mecanismo reacional proposto para o catalisador rGO-N para RRO.....	45
4.7	Mecanismo reacional proposto para o catalisador rGO-N para REO.....	47
4.8	Avaliação do catalisador otimizado para a RRO.....	48
4.9	Tolerância ao metanol (efeito crossover).....	50
4.10	Estudo da Reação de Evolução de Oxigênio (REO).....	51
4.11	Estudo da estabilidade do catalisador Otmz para a RRO.....	53
4.12	Atividade bifuncional do catalisador Otmz.....	54
5.	CONCLUSÃO.....	56
	REFERÊNCIAS.....	56

1. INTRODUÇÃO

O efeito estufa tem como uma das principais causas antrópicas a emissão de CO₂ advinda da queima de combustíveis, sendo este, um dos principais contribuintes para o agravamento do aquecimento global (EBHOTA; JEN, 2020). Em relação as questões ambientais e energéticas, existem duas problemáticas que precisam ser avaliadas, a poluição ocasionada por combustível fóssil e a possibilidade de esgotamento destas fontes energéticas (ALVAREZ *et al.*, 2020), o que leva a necessidade do desenvolvimento de fontes alternativas de energia, como as células a combustível, por exemplo.

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química de um combustível em energia elétrica, por meio de reações de oxirredução controladas e com baixas emissões de poluentes (PETREANU *et al.*, 2020), com diversas aplicabilidades no setor de transportes, equipamentos portáteis e sistemas estacionários (WANG *et al.*, 2019).

Um dos componentes essenciais para o funcionamento de dispositivos como as células de metal-ar, células a combustível e sistemas de eletrólise de água, são os eletrocatalisadores, que são dispositivos que aumentam a velocidade de reações eletroquímicas de oxirredução, e atuam na conversão de energia verde de alta eficiência (XU *et al.*, 2022).

O principal entrave para a produção de células a combustível em larga escala é o alto custo de catalisadores eficientes, que são principalmente à base de platina dispersa sobre carbono com elevada área superficial. Uma alternativa considerada para a substituição desses catalisadores seria o uso de catalisadores a base de materiais carbonáceos, como o grafeno, e metais não preciosos.

O grafeno apresenta propriedades exclusivas, dentre as quais se destacam a elevada condutividade térmica, além de propriedades mecânicas e elétricas que o destacam como um material promissor no desempenho de catalisadores para células a combustível (IQBAL *et al.*, 2020; KAPLANA *et al.*, 2018), pois a estrutura do grafeno permite a incorporação de heteroátomos, os quais modificam sua estrutura eletrônica e aumentam a atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio (RRO) (KOTTAKKAT; BRON, 2014).

Alguns estudos reportam que a incorporação de metais de transição e nitrogênio ao grafeno tem mostrado atividade promissora em meio alcalino para a RRO (REN *et al.*, 2016; JIA *et al.*, 2020). Há também estudos promissores com eletrocatalisadores à base de carbono sem metal (MARTÍNEZ-SÁNCHEZ *et al.*, 2022), na maioria baseados na dopagem com nitrogênio (N-doping). As propriedades sinérgicas do nitrogênio e o grafeno possibilitam a obtenção de catalisadores bifuncionais, sendo utilizados tanto para a reação de redução de oxigênio (RRO), quanto para reação de evolução de oxigênio (REO).

1.1 Catalisadores livres de metal para REO

A reação de evolução do oxigênio (REO) é de suma importância no âmbito da eletroquímica, sobretudo devido à sua aplicação industrial para a eletrólise da água e ao seu papel crucial em alguns sistemas de conversão e armazenamento de energia, como baterias de metal-ar, fotólise e células a combustível (EFTEKHARI, 2017; NONG *et al.*, 2020).

Entre os principais catalisadores utilizados para a REO destacam-se os óxidos de rutênio e irídio devido à sua ótima ligação com os intermediários formados, mas a aplicabilidade desses catalisadores é limitada pelo alto custo e pela baixa estabilidade (EFTEKHARI, 2017; WANG *et al.*, 2023).

Os catalisadores à base de irídio e rutênio (Ir/Ru), têm sido amplamente empregados devido às suas altas atividades catalíticas, no entanto, a escassez natural e alto custo desses metais inviabilizam a aplicação em larga escala. Para substituir as fontes globais de energia de combustíveis fósseis por hidrogênio a partir da divisão da água, exigiria mais de novecentas toneladas de irídio. No entanto, atualmente, a produção global irídio é de aproximadamente quatro toneladas por ano. Isso implica que, para uso em larga escala, os catalisadores devem ser obtidos a partir de materiais abundantes, ou seja, catalisadores à base de metais não preciosos, que possuam alta atividade catalítica, estabilidade e durabilidade (XIE *et al.*, 2020).

Portanto, o desenvolvimento de catalisadores estáveis, de baixo custo e eficientes para a REO é de suma importância, sobretudo por tratar-se de uma reação superficial, com a estrutura morfológica desempenhando um papel crucial na sua atividade eletrocatalítica (EFTEKHARI, 2017). Nesse aspecto, diversas pesquisas desenvolvidas tanto pela indústria quanto no meio acadêmico têm dedicado esforços para desenvolver tecnologias de armazenamento de energia relacionadas à divisão eletroquímica da água, síntese de amônia, reutilização de dióxido de carbono e de biomassa, visando tanto a melhoria da viabilidade econômica desses processos quanto o aumento da eficiência dos mesmos ou gerando produtos de valor agregado (XIE *et al.*, 2022).

Uma alternativa muito utilizada na síntese de catalisadores livres de metal para REO é a dopagem de grafeno com heteroátomos de diversos elementos como, fósforo, enxofre e nitrogênio, sendo o último o mais amplamente empregado (EFTEKHARI, 2017; WANG *et al.*, 2023). A dopagem com nitrogênio é bastante eficaz porque promove um aumento adicional na condutividade eletrônica, acelerando processos de transferência de elétrons e difusão de íons, resultando em um melhor desempenho catalítico frente a REO (WANG *et al.*, 2023). Todavia,

ainda persiste a necessidade de metodologias para a síntese de catalisadores que promovam a reação em baixos sobrepotenciais, com boa estabilidade e baixo custo de produção.

1.2 Catalisadores sem metal à base de carbono e N-doping para a RRO

O nitrogênio utilizado na síntese de catalisadores para a RRO pode ser obtido através de diversas fontes precursoras, como uréia (CHOI *et al.*, 2022), fenantrolina (REN *et al.*, 2016) e melamina (MAHMOOD *et al.*, 2021). Os estudos acerca desses catalisadores se fundamentam sobretudo na influência das espécies de nitrogênio presentes no sistema (N-grafítico, N-pirrólico, N-piridínico). Apesar dos recentes progressos, infelizmente, ainda não existe uma elucidação sobre qual espécie N é a responsável pela atividade catalítica na RRO (XING *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2017). Alguns trabalhos sugerem que a reação é altamente sensível às espécies N-grafítico e o N-piridínico está diretamente associado ao potencial inicial (onset potential) da reação (WANG *et al.*, 2021).

Na literatura podemos encontrar investigações sobre catalisadores para RRO isentos de metal, baseados apenas em carbono dopado com nitrogênio (QUÍLEZ-BERMEJO *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2021; MARTÍNEZ-SÁNCHEZ *et al.*, 2022). No entanto, um dos objetivos mais desafiadores é desvendar o papel dos grupos funcionais para projetar um material otimizado, ou seja, a complexidade de isolar uma funcionalidade específica, a difícil caracterização inequívoca das espécies e a influência das propriedades intrínsecas dos materiais de carbono tornam a identificação dos sítios ativos uma questão fundamental e controversa (QUÍLEZ-BERMEJO *et al.*, 2020).

Ao mesmo tempo, estudos do papel essencial dos centros metálicos sugerem que as espécies metálicas apenas facilitem a formação de sítios ativos de nitrogênio, porém essas espécies metálicas não atuam como parte dos sítios ativos (MATTER *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2021). As investigações também comprovaram que quanto maior o teor de nitrogênio presente no catalisador, melhor o desempenho da célula a combustível, corroborando com a ideia de que os grupos funcionais de nitrogênio fazem parte dos sítios ativos, e que aumentar o teor de nitrogênio nos catalisadores é uma maneira eficaz de aumentar a atividade para a RRO (LIU *et al.*, 2010).

Um estudo pioneiro foi realizado Xing e colaboradores através de espectroscopia de fotoelétrons de raios X baseadas em sincrotron. O estudo revelou que o intermediário de redução de oxigênio OH(ads), liga-se quimicamente aos sítios ativos e permanece nos átomos de carbono adjacentes ao N-piridínico após RRO. Uma alta quantidade de ligação OH(ads) após RRO, indica uma alta eficiência catalítica e vice-versa. Os resultados apontaram que os átomos

de carbono adjacentes ao N-piridínico são os principais sítios ativos entre as diferentes espécies de N-doping (XING *et al.*, 2014).

Estudos recentes têm demonstrado que, em meio alcalino, a presença de diferentes espécies de nitrogênio afeta positivamente a atividade eletrocatalítica para a ORR, com as espécies N-piridínico e N-pirrólico com o par isolado atuando como centros ativos para a adsorção e redução do O₂ e responsáveis pelos potenciais de início e de meia onda positivos, enquanto o N-grafítico melhora a condutividade elétrica do catalisador (WANG *et al.*, 2022).

A natureza dos sítios ativos gerados pelos heteroátomos de nitrogênio na estrutura de carbono ainda é questionada, sobretudo em relação a dificuldade em isolar uma espécie específica de nitrogênio (N-grafítico, N-pirrólico ou N-piridínico) em um material a base de carbono, principalmente pela falta de controle sobre diversas propriedades importantes que têm forte influência no desempenho dos catalisadores, como estrutura, porosidade, morfologia e defeitos (QUÍLEZ-BERMEJO *et al.*, 2020).

Estudos realizados por Quílez-Bermejo e colaboradores mostraram que um aumento da porcentagem da concentração atômica das espécies N-piridínico resulta em um aumento da atividade catalítica frente a RRO (QUÍLEZ-BERMEJO *et al.*, 2020), sugerindo que entre todas as espécies de nitrogênio, o N-piridínico é a mais comumente apontada como responsável pela alta atividade catalítica dos materiais de carbono dopados com nitrogênio.

As crescentes investigações acerca da natureza e identidade dos sítios ativos em catalisadores baseados em carbono dopado com nitrogênio para a RRO ainda não conseguiram demonstrar o estado exato dos centros ativos, sendo necessário o desenvolvimento de tecnologias avançadas que possibilitem melhores definições (WANG *et al.*, 2021).

1.3 Catalisadores bifuncionais à base de carbono e livres de metal

As reações de redução de oxigênio (RRO) e de evolução de oxigênio (REO) são de suma importância para a conversão de energia química em energia elétrica e também para a geração de oxigênio eletrolítico. De forma intrínseca, a RRO e a REO são processos reversos (MA *et al.*, 2022). Os catalisadores bifuncionais desempenham um papel importante na eletroquímica (MORALES *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2022; MA *et al.*, 2023), contudo a dificuldade de relacionar adequadamente os mecanismos da RRO e a REO em um sistema termodinâmico global ainda persiste.

Nos catalisadores bifuncionais à base de carbono, a dopagem é a abordagem mais usual porque pode ser facilmente controlada para se ajustar às propriedades do carbono, sendo o nitrogênio o elemento mais utilizado (EFTEKHARI, 2017).

A síntese de catalisadores bifuncionais conta com duas principais vantagens, a versatilidade das ligações carbono-carbono e o controle dimensional dos materiais carbonáceos, o que permite a obtenção de catalisadores de baixo custo e com alto desempenho para RRO e REO (ZHAO *et al.*, 2019).

Os materiais puramente à base de carbono possuem uma desvantagem, geralmente são inertes e não atingem forte adsorção na superfície das moléculas, o que é essencial para a ativação de O₂ e seus intermediários. Por isso, é necessário modificar os materiais à base de carbono visando ativar suas funcionalidades catalíticas. Para tal, três estratégias principais de controle podem ser adotadas: controle estrutural, dopagem química e manipulações de defeitos. Com isso, podem ser otimizadas as transferências de elétrons/massa e as estruturas eletrônicas no ambiente catalítico, além de obter estruturas estáveis adequadas, melhorando assim suas atividades e estabilidades (XU *et al.*, 2022).

Diversas combinações podem ser feitas utilizando o carbono e diferentes heteroátomos, contudo, o elemento dopante mais amplamente utilizado é o nitrogênio. Dentre as espécies de nitrogênio, o N-piridínico e o N-grafítico demonstraram ter as maiores atividades catalíticas para RRO e REO, simultaneamente. O controle do processo de síntese desses materiais de carbono dopado com nitrogênio pode favorecer a RRO e a REO em dois aspectos: aumento da atividade catalítica intrínseca advinda das ligações nitrogênio-carbono, que são eletronicamente distintas das ligações carbono-carbono; e o aumento dos sítios ativos efetivos gerados da combinação sinérgica da configuração nitrogênio-carbono (XU *et al.*, 2022).

Em relação as estratégias de síntese dos catalisadores bifuncionais, duas podem ser empregas amplamente: preparar separadamente catalisadores com atividades singulares e misturá-los fisicamente; ou sintetizar um catalisador com dois tipos de sítios ativos. Com o uso da primeira estratégia é mais fácil a obtenção de catalisadores com função única, não bifuncionais. Isso ocorre porque a uniformidade da mistura de dois catalisadores nem sempre pode ser garantida, uma vez que, a utilização espacial do eletrodo é restrita e existe possível interferência entre os dois catalisadores. Logo, a segunda estratégia é a mais viável para a síntese de catalisadores bifuncionais com sítios ativos compatíveis tanto com RRO, quanto com REO (XIANG, *et al.*, 2022).

Neste sentido, no presente estudo, um catalisador bifuncional a base de óxido de grafeno reduzido (rGO) dopado com nitrogênio foi preparado e suas propriedades avaliadas para a eletrocatalise das reações de redução de oxigênio (RRO) e de evolução de oxigênio (REO).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver um catalisador bifuncional livre de metal a base de óxido de grafeno reduzido (rGO) dopado com nitrogênio para a reação de redução de oxigênio (RRO) e reação de evolução de oxigênio (REO).

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar o óxido de grafeno reduzido (rGO);
- Investigar qual o melhor precursor nitrogenado (melamina, uréia ou fenantrolina);
- Realizar estudo estatístico;
- Otimizar os parâmetros do processo de síntese;
- Sintetizar um catalisador sob condições experimentais otimizadas a base de óxido de grafeno reduzido e um precursor nitrogenado;
- Avaliar as propriedades catalíticas do catalisador para a RRO;
- Avaliar as propriedades catalíticas do catalisador para a REO;
- Comparar as propriedades e atividades do catalisador sintetizado com as de um catalisador comercial a base de metal nobre;
- Comparar as propriedades e atividades do catalisador sintetizado com as de outros catalisadores reportados na literatura.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico. Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água purificada num sistema Millipore Milli-Q® Direct 8. Os reagentes utilizados foram: Náfion® da Sigma-Aldrich, resina epóxi (poliepóxido) da Redelease, metanol (CH₃OH) e hidróxido de potássio (KOH) da Synth. Para a síntese de grafeno utilizou-se grafite sintético em pó, com tamanho da partícula menor que 20 µm, ácido sulfúrico (H₂SO₄), permanganato de potássio (KMnO₄) e ácido clorídrico (HCl), todos da Sigma-Aldrich; peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e acetona (CH₃COCH₃) da Merck, sulfato de hidrazina (NH₂)₂.H₂SO da CRQ. Para a síntese do rGO-Phen utilizou-se 1,10-fenantrolina da Sigma-Aldrich, nitrato de cobalto (Co(NO₃)₂.6H₂O) da Synth.

3.2 Instrumentação

Os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando-se uma célula de dois compartimentos, contendo três eletrodos: um eletrodo de trabalho de carbono vítreo (ECV) com uma área geométrica circular de ~ 0,2 cm², um eletrodo de referência do tipo Ag_(s)|AgCl_(s)|KCl_{sat} e um eletrodo auxiliar de platina.

As medidas eletroquímicas foram realizadas com o auxílio de um Autolab PGSTAT128N da Metrohm AG e um sistema de eletrodo rotatório AFMSRX Rotator da Pine Research Instrumentation gerenciados pelo software NOVA em um microcomputador.

Os dados de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram obtidos com um instrumento Specs com Al K α monocromático de energia de excitação = 1486,71 eV. Uma energia de passagem constante de 20 eV e um passo de 0,02 eV foram aplicados em todos os espectros de alta resolução. O software CasaXPS foi utilizado para ajuste de pico, e o pico C 1s bem definido das amostras gráficas foi calibrado para 284,5 eV.

3.3 Preparação do eletrodo de trabalho

Um eletrodo de disco rotatório de carbono vítreo foi construído a partir da moldagem de um tarugo cilíndrico de carbono vítreo (CV) com resina epóxi, resultando num eletrodo CV com uma área geométrica circular de ~0,2 cm², o qual foi utilizado como eletrodo de trabalho (Figura 1).



Figura 1- Eletrodo de disco rotatório a base de carbono vítreo (CV) construído com resina epóxi.

Inicialmente, a superfície do eletrodo CV foi lixada de forma sequencial com lixas de carbeto de silício (3M) com granulações crescentes de 400 a 2000. Posteriormente, a superfície foi polida sobre feltro com suspensão aquosa de alumina de granulação 0,3 μm .

3.4 Preparação do óxido de grafite (OG) e óxido de grafeno reduzido (rGO)

O óxido de grafite (OG) foi preparado através do método proposto por Hummers e Offeman a partir do pó de grafite (HUMMERS; OFFEMAN, 1958) e o óxido de grafeno reduzido (rGO) a partir das seguintes etapas: 1) 0,5 g de grafite em pó foram adicionados em 170 mL de água purificada; 2) a mistura foi dispersa por sonicação durante 2 h; 3) em seguida, 450 mg de sulfato de hidrazina foram adicionados e a mistura foi agitada a 80 °C durante 24 h; 4) a suspensão obtida foi filtrada e lavada 2 vezes com 250 mL de água purificada e 100 mL de acetona; 5) o precipitado resultante foi secado a 40 °C durante 12 h (ROTETA *et al.*, 2016).

3.5 Preparação dos precursores nitrogenados (ureia, melamina e fenantrolina)

O estudo investigativo dos precursores nitrogenados foi realizado pesando-se 13 mg do precursor a base de nitrogênio (ureia, fenantrolina ou melamina) e 50 mg de óxido de grafeno reduzido, que foram dissolvidos em 25 mL de álcool etílico, depois agitados magneticamente por 0,5 h. A solução obtida foi sonicada por 0,5 h e em seguida, a mistura foi seca em uma estufa à 60 °C. O sólido obtido foi colocado em um barco de grafite na direção axial ao longo do forno tubular e aquecidos a 800 °C por 2 h (taxa de aquecimento 2,5 °C min^{-1}) em um fluxo de nitrogênio.

3.6 Planejamento fatorial

O planejamento fatorial foi elaborado para a otimização do suporte a base de grafeno e fenantrolina. Nesse estudo, as 3 variáveis independentes avaliadas foram: 1) temperatura de pirólise (de 631,8 a 968,2 °C), 2) tempo de forno (de 0,3 a 3,7 h) e 3) massa de precursor (de

59,8 a mg 110,2). Na Tabela 1 são apresentadas as condições operacionais e os parâmetros de calcinação utilizados na síntese e aplicados no planejamento fatorial composto centrado para avaliação dos efeitos das variáveis independentes. Experimentos sob condições do ponto central foram realizadas em triplicata e utilizados para estimar o erro experimental e a falta de ajuste dos modelos preditivos gerados. A escolha da faixa de operação do planejamento experimental foi feita com base nas condições de síntese utilizadas na literatura (LIU *et al.*, 2010; XIANG *et al.*, 2020; TANG *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2022). Os pontos axiais foram calculados sendo α igual a 2 elevado ao número de variáveis (3) dividido por 4. O planejamento fatorial foi analisado pelo programa Estatística (STATSOFT INC, 2011) e para correlacionar o impacto das variáveis independentes nas variáveis dependentes, um modelo matemático foi proposto, conforme a Equação 1:

$$\hat{y}_i = b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2 + b_{33} \cdot x_3^2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + b_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 + b_0 \quad (1)$$

onde:

\hat{y}_i é a variável dependente;

x_1 a temperatura de calcinação;

x_2 o tempo de calcinação;

x_3 a massa de catalisador;

b_i o efeito estatístico linear das variáveis independentes;

b_{ii} o efeito estatístico quadrático das variáveis independentes;

b_0 o parâmetro estimado independente.

Ajustando os dados experimentais obtidos com um nível de confiança de 95 %, foi possível avaliar os efeitos das variáveis independentes através do gráfico de Pareto. A superfície de resposta obtida no planejamento fatorial forneceu condições otimizadas do sistema para um valor máximo de potencial de início de reação (E_0) e número de transferência de elétrons (ne^-) igual a 4 elétrons.

A Tabela 1 mostra os parâmetros utilizados no planejamento fatorial para a otimização do suporte a base de óxido de grafeno reduzido e fenantrolina.

Tabela 1 – Planejamento fatorial para a otimização do suporte a base de grafeno e fenantrolina

	Nível	Variáveis		
		1 (°C)	2 (h)	3 (mg)
Níveis de entrada	+	700,0	1,0	70,0
	-	900,0	3,0	100,0
	0	800,0	2,0	85,0
A	+ α	631,8	0,3	59,8
1,7	- α	968,2	3,7	110,2
	Amostra	1 (°C)	2 (h)	3 (mg)
	1	700,0	1,0	70,0
	2	900,0	1,0	70,0
	3	700,0	3,0	70,0
	4	900,0	3,0	70,0
	5	700,0	1,0	100,0
	6	900,0	1,0	100,0
	7	700,0	3,0	100,0
	8	900,0	3,0	100,0
	9	800,0	2,0	85,0
	10	800,0	2,0	85,0
	11	800,0	2,0	85,0
	12	631,8	2,0	85,0
	13	968,2	2,0	85,0
	14	800,0	0,3	85,0
	15	800,0	3,7	85,0
	16	800,0	2,0	59,8
	17	800,0	2,0	110,2

Reações no ponto central: utilizadas para extrair o erro experimental e avaliar a reprodutibilidade do sistema.

Os dados apresentados na Tabela 1 mostram que 17 amostras foram preparadas com diferentes concentrações de fenantrolina, diferentes temperaturas de forno e tempo de pirólise, e a massa do rGO mantida constante (50 mg) em todas as amostras. As amostras 9, 10 e 11 foram executadas de forma aleatória para evitar erros sistemáticos e avaliar a reprodutibilidade do sistema.

3.7 Preparação do rGO-N

A síntese do rGO-N foi preparada a partir da dissolução de uma certa massa fenantrolina (vide Tabela 1) e 50 mg de rGO em 25 mL de álcool etílico. A mistura foi agitada magneticamente por 0,5 h. A solução obtida foi sonicada por 0,5 h e, em seguida, a mistura foi seca em uma estufa à 60 °C. O sólido obtido foi colocado em um barco de grafite na direção axial ao longo do forno tubular e aquecido a uma dada temperatura e tempo de pirólise (vide Tabela 1), em uma taxa de aquecimento de 25 °C min⁻¹, sob fluxo de gás nitrogênio.

3.8 Modificação da superfície do eletrodo CV

Após a limpeza do eletrodo CV, preparou-se a modificação da sua superfície. Inicialmente, uma suspensão foi preparada adicionando 0,0025 g de rGO ou rGO-N a uma solução contendo 0,7 mL de água purificada, 0,5 mL de metanol e 0,05 mL de Nafion[®], e sonicada por 30 min. Em seguida, a modificação do eletrodo CV foi realizada colocando 20 µL da suspensão na superfície do eletrodo e evaporação dos solventes a temperatura ambiente. Logo após, o eletrodo CV modificado era posicionado na célula eletroquímica contendo a solução eletrolítica para as medidas eletroquímicas.

3.9 Medidas eletroquímicas e curvas de polarização

As medidas eletroquímicas foram realizadas com a técnica de voltametria cíclica (VC) em soluções aquosas KOH 0,1 mol L⁻¹ saturadas com gás nitrogênio (N₂), no intervalo de potenciais entre 0,5 e -0,7 V.

No estudo da reação de redução de oxigênio (RRO), as medidas eletroquímicas foram realizadas em soluções aquosas KOH 0,1 mol L⁻¹ saturadas com gás oxigênio (O₂), na faixa de potencial entre 0,0 a -0,7 V. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos a diferentes velocidades de varredura de potencial e as curvas de polarização de estado estacionário registradas para diferentes velocidades de rotação do eletrodo a uma velocidade de varredura do potencial de 10 mV s⁻¹.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas em soluções KCl 0,1 mol L⁻¹ contendo K₃[Fe(CN)₆]/ K₄[Fe(CN)₆] saturadas com gás nitrogênio, nos seguintes potenciais: 0, 247 V para o ECV; 0, 245 V para o rGO.

3.10 Caracterizações física e morfológica dos materiais

As análises de difração de raio-X (DRX) do óxido de grafite (OG) e do óxido de grafeno reduzido (rGO) foram realizadas com um difratômetro Bruker D8 Advance usando radiação Cu K α na faixa de ângulo 2θ entre 5° e 80° .

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram preparados em pastilhas de KBr (1%) e foram obtidos usando o espectrômetro Shimadzu IRPrestige-21 na região de 400 a 4000 cm^{-1} .

Os dados de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) para os materiais baseados em rGO-N foram obtidos com um instrumento Specs com Al K α monocromático de energia de excitação = 1486,71 eV. Uma energia de passagem constante de 20 eV e um passo de 0,02 eV foram aplicados em todos os espectros de alta resolução. O software CasaXPS foi utilizado para ajuste de pico, e o pico C 1s bem definido das amostras gráficas foi calibrado para 284,5 eV.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram capturadas utilizando um microscópio de emissão de campo JEOL JSM-7401F (JEOL, Tóquio, Japão) operando a 30 kV. Para o preparo da amostra, 0,01 g do material foi disperso em 10 mL de água ultrapura e sonicado por 10 minutos para distribuir o material uniformemente. Após a sonicação, a suspensão aquosa da nanoestrutura resultante foi aplicada sobre uma pastilha de silício e deixada secar à temperatura ambiente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Comportamento eletroquímico e caracterização do eletrodo ECV/rGO

Na Figura 2 são apresentados os comportamentos voltamétricos do eletrodo ECV antes (linha vermelha) e após modificação com rGO (linha preta) em soluções KOH 0,1 mol L⁻¹ saturadas com nitrogênio (Figura 2A) e com gás oxigênio (Figura 2B).

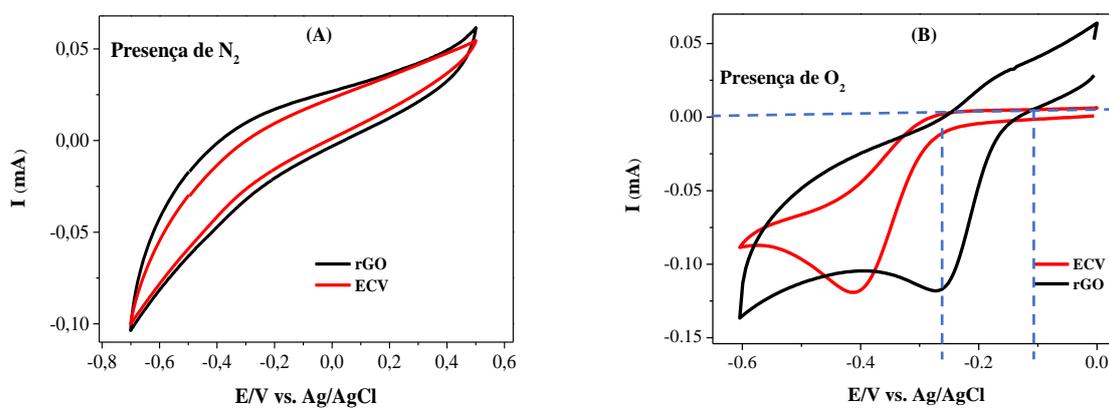


Figura 2 - Voltamogramas cíclicos registrados sobre o eletrodo ECV antes (linha vermelha) e após modificação com rGO (linha preta) em soluções KOH 0,1 mol L⁻¹ na presença de N_{2(g)} (A) e na presença de O_{2(g)} (B), a uma velocidade de varredura do potencial de 50 mV s⁻¹. Temperatura ambiente.

Os resultados apresentados na Figura 2 mostram claramente que a modificação da superfície do eletrodo ECV com rGO produziu um deslocamento do potencial inicial (“onset potential”) para valores mais positivos (~150mV), indicando um menor sobrepotencial (“overpotential”) da RRO sobre o rGO.

A Figura 3 ilustra os voltamogramas cíclicos registrados a diferentes velocidades de varredura do potencial sobre o ECV antes (Figura 3A) e após modificação com rGO (Figura 3B), em soluções KOH 0,1 mol L⁻¹ saturadas com O₂.

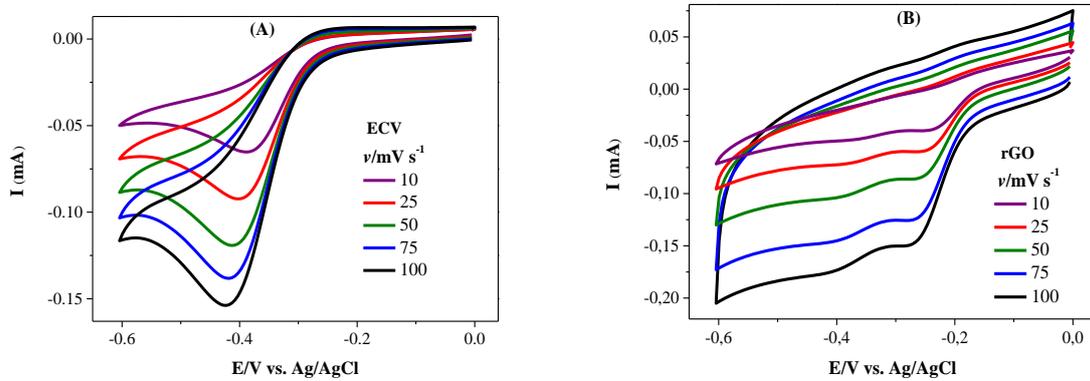


Figura 3 - Voltamogramas cíclicos registrados a diferentes velocidades de varredura do potencial sobre o ECV antes (A) e após modificação com rGO (B), em soluções KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturadas com O_2 , temperatura ambiente.

Na Figura 4 são mostrados os gráficos da corrente de pico voltamétrico (I_p) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial ($v^{1/2}$). Uma análise destes resultados mostrou uma dependência linear da corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial, indicando que a RRO sobre ambas as superfícies se processa sob controle difusional (BARD; FAULKNER, 2001; ELGRISHI *et al.*, 2018).

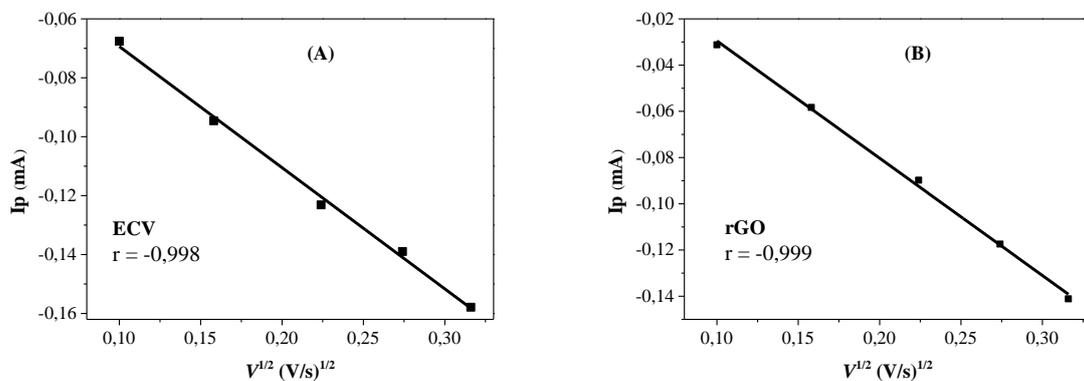


Figura 4 – Gráficos da dependência da corrente de pico (I_p) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial ($v^{1/2}$) para a RRO sobre o eletrodo ECV antes (A) e após modificação com rGO (B). (Dados extraídos da Figura 2).

A Figura 5 mostra a relação entre logaritmo da corrente de pico voltamétrico e o logaritmo da raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial. Uma relação linear entre o $\log I_p$ vs. $\log v$ também foi observada para o ECV e o ECV/rGO, com coeficiente angular próximo a 0,4 sobre a superfície ECV (Figura 5A) e 0,6 sobre o rGO (Figura 5B). Estes valores são próximo ao valor teórico 0,5 também previsto para um processo sob controle difusional (SANTOS *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, 2015; OLIVEIRA *et al.*, 2022).

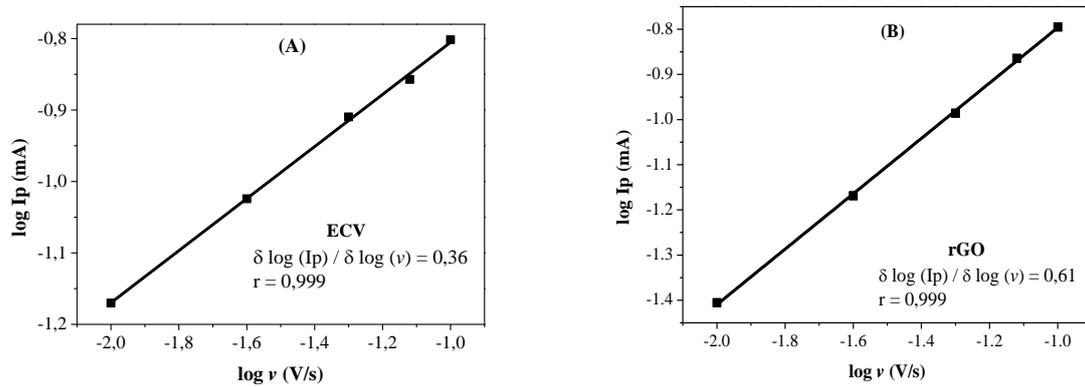
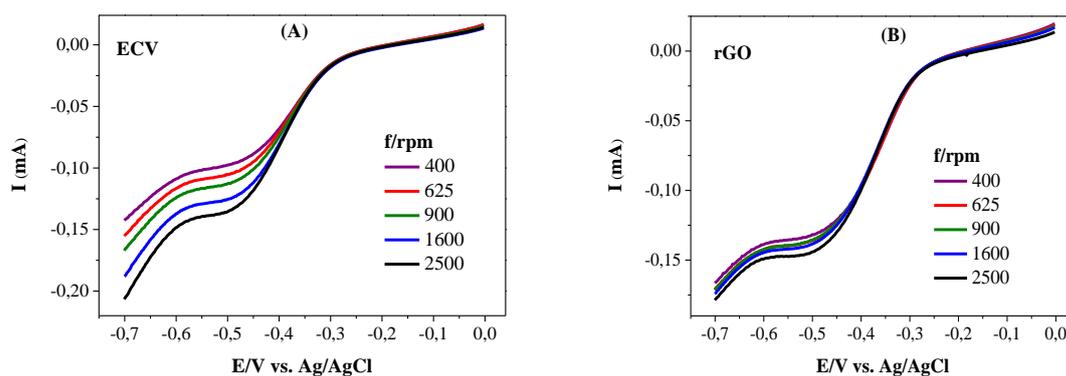


Figura 5- Relação entre $\log I_p$ vs. $\log \nu$ para a RRO sobre o eletrodo ECV antes (A) e após modificação com rGO (B). (Dados extraídos da Figura 2).

Na Figura 6 são apresentadas as curvas de polarização da RRO registradas a diferentes velocidades de rotação do eletrodo ECV antes (Figura 6A) e após modificação com rGO (Figura 6B) em solução KOH 0,1 mol L⁻¹. Estes resultados mostraram um aumento no valor da corrente limite (I_L) da RRO após modificação do eletrodo ECV com rGO (Figura 6C). Além disso, com base na equação de Koutecky-Levich (KOUTECKY; LEVICH, 1958; MASA *et al.*, 2014), o número de transferência de elétrons (n e⁻) envolvidos na RRO sobre ambas superfícies foi próximo a 2 (Figura 6D), indicando que a reação se processa com a formação de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) como principal produto.



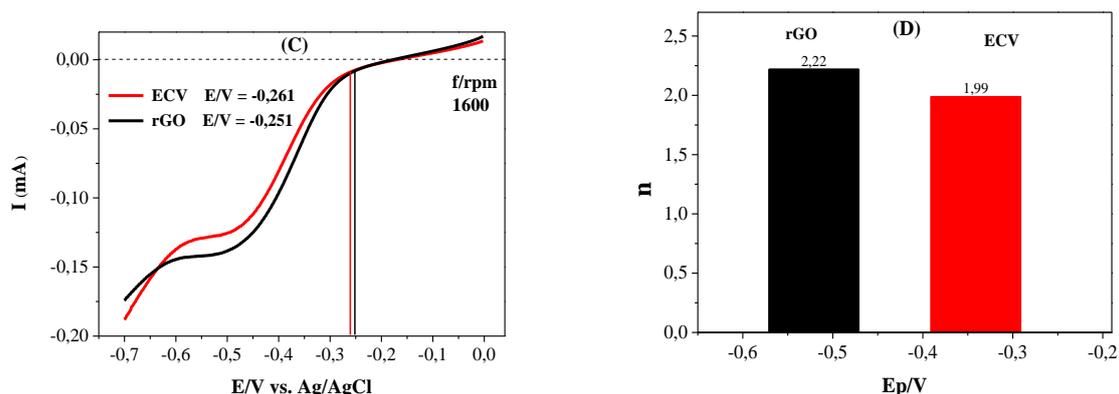


Figura 6 - (A) Curvas de polarização de estado estacionário da RRO registradas sobre o eletrodo ECV antes (linha vermelha) e (B) após modificação com rGO a diferentes velocidades de rotação do eletrodo em solução KOH 0,1 mol L⁻¹ saturada com O₂, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente. Comparação entre as curvas de polarização registradas a 1600 rpm (C) e o número de elétrons (D) para a RRO sobre o eletrodo ECV antes (vermelho) e após modificação com rGO.

A Tabela 2 mostra o comparativo entre os catalisadores ECV puro e ECV/rGO através de alguns parâmetros eletroquímicos avaliados.

Tabela 2- Comparação da atividade catalítica para ORR para os eletrodos ECV e ECV/rGO.

Eletrodos	E ₀ (V)	E _{1/2} (V)	ne-
ECV	-0,261	-0,381	1,99
ECV/rGO	-0,251	-0,367	2,22

A Figura 7 exibe os gráficos de Nyquist obtidos nos potenciais +0,247 V e +0,245 V para os eletrodos ECV e ECV/rGO, respectivamente, dos estudos de impedância eletroquímica realizados em soluções de KCl 0,1 mol L⁻¹ contendo K₄[Fe(CN)₆]/ K₃[Fe(CN)₆]. Estes espectros são formados por um semicírculo e uma faixa linear. O semicírculo localizado na faixa de alta frequência, corresponde à cinética de controle do processo de transferência de carga. A parte linear, na faixa de baixas frequências, é atribuída ao controle por difusão (FERNANDES *et al.*, 2011). O diâmetro do semicírculo está diretamente associado ao comportamento da superfície do eletrodo para a transferência de carga para o par redox na solução (GAYATHRI *et al.*, 2014). O eletrodo ECV/rGO apresenta um menor diâmetro de semicírculo ($R_{ct} = 62,08 \text{ } \Omega$) em relação ao eletrodo ($R_{ct} = 100,53 \text{ } \Omega$), indicando uma menor resistência para a transferência de elétrons na superfície do ECV/rGO, corroborando com os resultados apresentados nos estudos anteriores, os quais demonstraram uma melhor atividade catalítica do eletrodo ECV/rGO para a RRO em soluções KOH 0,1 mol L⁻¹.

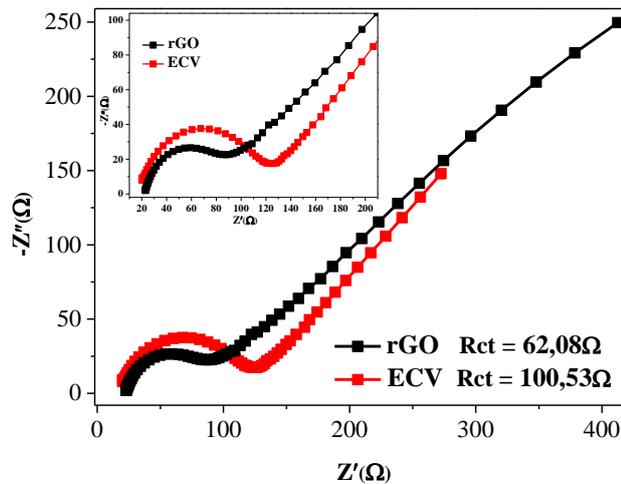


Figura 7- Gráficos de Nyquist obtidos nos potenciais +0,247 V e +0,245 V para os eletrodos (vermelho) e ECV/rGO (preto), respectivamente, em solução KCl 0,1 mol L⁻¹ contendo K₃[Fe(CN)₆]/ K₄[Fe(CN)₆].

Pode-se considerar o óxido de grafite como sendo um material de características semicristalinas, tendo em vista que o processo de oxidação do grafite introduz determinados grupos funcionais na estrutura lamelar de modo a alterar a ordenação dos planos cristalográficos do grafite. A redução deste material, seja por via química ou térmica, remove parcialmente estes grupos funcionais introduzidos na oxidação (ALLEN *et al.*, 2010; POTTS *et al.*, 2011). A literatura relata que diversas técnicas têm sido empregadas para a caracterização do óxido de grafeno reduzido, tais como, Difração de raio-X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e com reflexão total atenuada (ATR), Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Raio-X de energia dispersiva (EDX) (CAO; ZHANG, 2015).

Por meio da técnica de caracterização de FT-IR, é possível observar a diferença dos produtos provenientes da oxidação e consequente redução do grafite. Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) das amostras de óxido de grafite (OG) e óxido de grafeno reduzido (rGO) se encontram ilustrados na Figura 8.

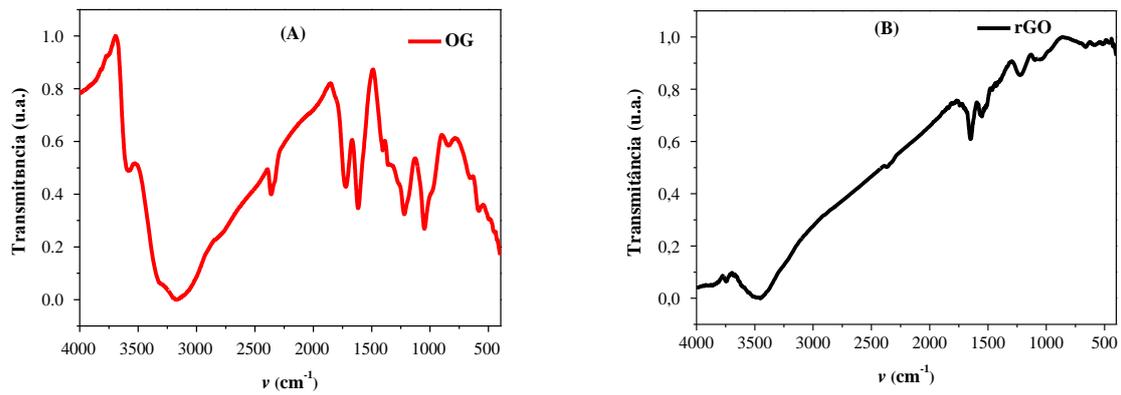


Figura 8- Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR): (A) óxido de grafite (OG); (B) óxido de grafeno reduzido (rGO).

Na Figura 8A, o espectro do OG exibe uma série de bandas atribuídas a diferentes grupos de funções oxigenadas, resultantes do processo de oxidação (SANTOS *et al.*, 2019). A banda localizada em 3600 cm^{-1} é atribuída a presença de grupos hidroxila (-OH) livre (NORIKO *et al.*, 2012). A banda forte e larga, entre 3400 - 3200 cm^{-1} corresponde a hidroxila resultante de associação polimérica (EL-SUKKARY *et al.*, 2008). A banda de 2360 cm^{-1} é devida ao CO_2 atmosférico (KAYED, 2018). A frequência vibracional em 1726 cm^{-1} é referente ao estiramento C=O supostamente para aldeídos alifáticos não ramificados e a frequência em 1625 cm^{-1} é associada ao grupo C=O com ligações de hidrogênio na forma enólica (PAVIA *et al.*, 2010). As bandas em 1217 e 1020 cm^{-1} correspondem a anéis benzênicos trissubstituídos e dissustituídos, respectivamente (BUTOI *et al.*, 2017).

Na Figura 8B, correspondente ao espectro do rGO, observa-se o aparecimento de bandas (1655 e 1555 cm^{-1}) que indicam a presença de compostos nitrogenados (PAVIA *et al.*, 2010) e as bandas em 1726 e 1625 cm^{-1} desaparecem, indicando a remoção de grupos C=O. Estes resultados confirmam o sucesso da redução do óxido de grafeno (SANTOS *et al.*, 2019).

A Figura 9 traz os difratogramas de raios-X usados para investigar a fase e estrutura do óxido de grafite (OG) e do óxido de grafeno reduzido (rGO).

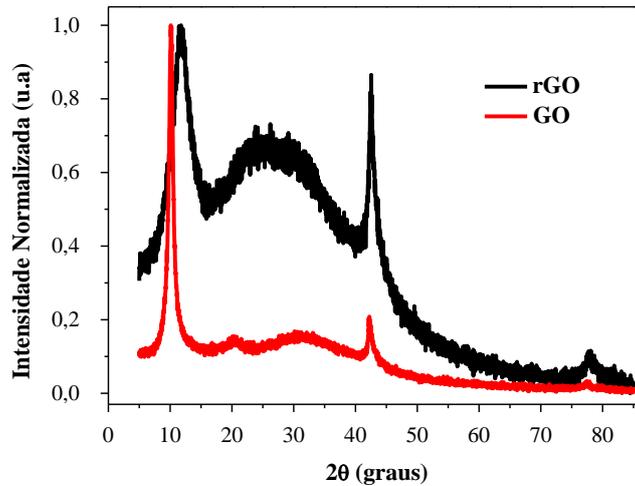


Figura 9- Difratogramas de raios-X do óxido de grafite (GO) e do óxido de grafeno reduzido (rGO)

O difratograma obtido para o óxido de grafite apresenta picos em $10,12^\circ$, que corresponde à reflexão 002 e $42,26^\circ$, correspondente a reflexão 10. Para o rGO, observa-se uma mudança de picos com valores mais positivos ($11,70^\circ$ e $42,56^\circ$), análogas às relatadas em trabalhos anteriores (STOBINSKI *et al.*, 2014; SANTOS *et al.*, 2019).

Para avaliar a distância interlamelar e a altura média do empilhamento camadas, a Lei de Bragg, a equação de Scherrer (constante igual a 0,9), e o reflexo (002) foram aplicados. Para calcular a média do diâmetro das camadas de empilhamento, a equação de Scherrer (constante de Warren igual a 1,84) foi aplicado ao reflexo 10.

Os resultados apontam que o óxido de grafite está composto de 9 a 10 camadas empilhadas, com um diâmetro/altura média em torno de 25,9 nm x 8,9 nm e uma distância interlamelar de 0,87 nm. O rGO, no entanto, consistia em um empilhamento de 2 a 3 camadas de grafeno, com um diâmetro/altura média de 13,1 nm x 2,4 nm e uma distância interlamelar de 0,76 nm. O aumento das distâncias interlamelares entre as camadas observadas em OG e rGO em relação ao grafite (0,335 nm) deve-se à presença de grupos funcionais oxigenados, defeitos estruturais e moléculas de água intercaladas (ALEKSANDRZAK *et al.*, 2017; SANTOS *et al.*, 2019).

4.2 Estudo do precursor nitrogenado

Na Figura 10 são mostradas as curvas de polarização de estado estacionário para a RRO sobre o eletrodo ECV modificado com os precursores nitrogenados investigados neste estudo, a saber: melamina (Figura 10A), uréia (Figura 10B) e fenantrolina (Figura 10C).

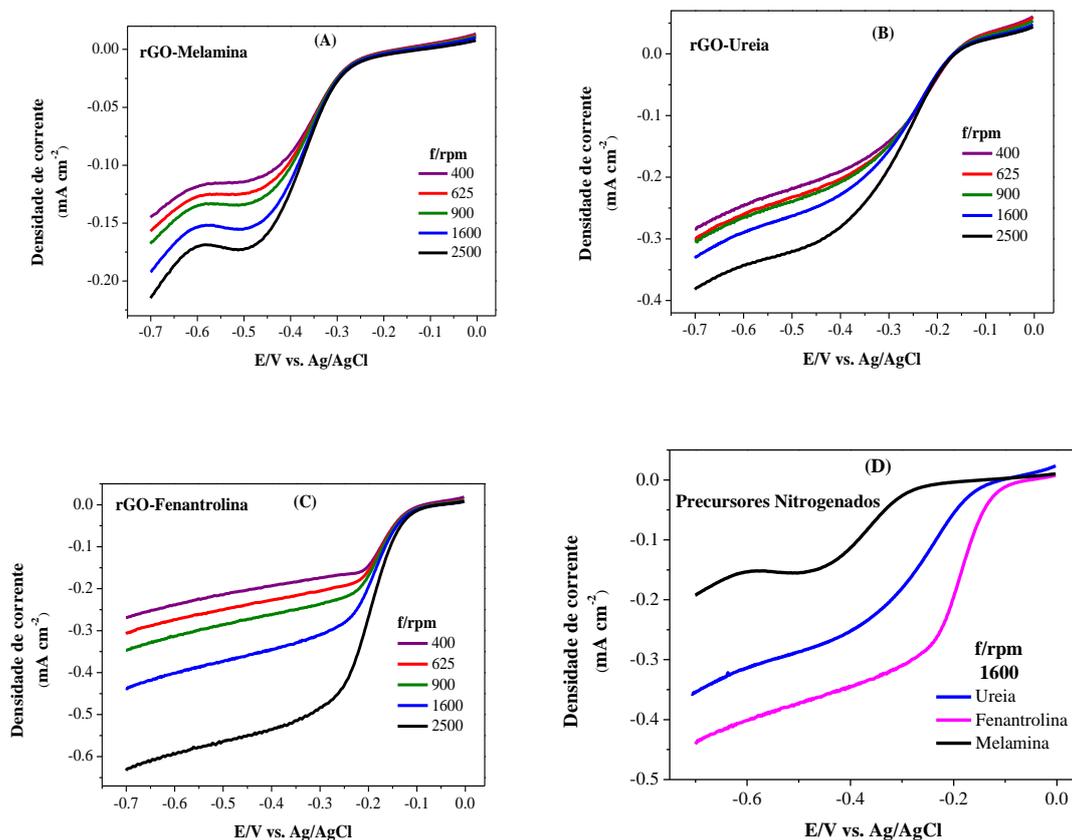


Figura 10 - Curvas de polarização de estado estacionário para a RRO sobre o eletrodo ECV modificado com os precursores nitrogenados, realizados em solução KOH 0,1 mol L⁻¹ saturada com O₂. $f = 1600$ rpm, $v = 10$ mV s⁻¹, temperatura ambiente.

Os resultados apresentados na Figura 10D demonstram que as maiores densidades de corrente, bem como o potencial de início de reação mais positivo foram observados para o precursor nitrogenado a base de fenantrolina. Para a avaliar outros parâmetros (potencial de início de reação, potencial de meia-onda e número de elétrons transferidos), um comparativo da atividade catalítica para RRO para os precursores nitrogenados ureia, melamina e fenantrolina são colocados na Tabela 3.

Tabela 3- Comparação da atividade catalítica ORR para os precursores nitrogenados ureia, melamina e fenantrolina.

Precursor	E_0 (V)	$E_{1/2}$ (V)	ne-
ECV/rGO-Ureia	-0,156	-0,264	1,84
ECV/rGO-Melamina	-0,202	-0,368	2,27
ECV/rGO-Fenantrolina	-0,112	-0,224	4,05

O potencial de meia-onda ($E_{1/2}$) e o potencial inicial (E_0) são parâmetros empregados para avaliar a atividade eletrocatalítica de eletrocatalisadores (JIAO *et al.*, 2014). O catalisador ECV/rGO-Fenantrolina apresentou valores de E_0 e $E_{1/2}$ mais positivos, o que indica uma maior atividade catalítica para o precursor nitrogenado a base de fenantrolina.

4.2.1 Estudo do precursor nitrogenado

A 1,10-fenantrolina (Figura 11) é um composto orgânico heterocíclico aromático, amplamente utilizado como ligante bidentado em química de coordenação. Sua fórmula molecular é $C_{12}H_8N_2$, tendo, portanto, dois nitrogênios disponíveis por molécula. Sua estrutura consiste em três anéis aromáticos condensados, com átomos de nitrogênio nas posições 1 e 10, substituindo os átomos de carbono correspondentes na molécula de fenantreno (SAMMES; YAHIOGLU, 1994).

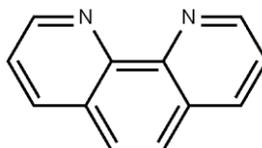


Figura 11 – Estrutura da 1,10-fenantrolina

Os átomos de nitrogênio do tipo piridínico da molécula da 1,10-fenantrolina têm pares de elétrons livres que podem ser doados para metais, tornando a molécula um ligante bidentado, ou seja, que se liga ao centro metálico por dois pontos, especificamente, os dois nitrogênios. Além disso, a molécula possui três anéis benzênicos fundidos, formando um sistema π conjugado que confere estabilidade e propriedades ópticas singulares. Os átomos de nitrogênio estão localizados nas posições 1 e 10, o que permite a formação de complexos de coordenação com metais de transição (CALDERAZZO *et al.*, 1999).

Os pares de elétrons livres localizados nos átomos de nitrogênio possibilitam a formação de complexos estáveis com diversos íons metálicos, como ferro (MATOS *et al.*, 2022), cobre

(MARTINS *et al.*, 2016) e platina (BACKMAN-BLANCO *et al.*, 2020). Apresenta também absorção na região do ultravioleta e fluorescência, sendo utilizada em espectroscopia e análise de metais. A 1,10-fenantrolina é solúvel em solventes orgânicos como acetona e etanol, mas é insolúvel em água, principalmente devido a sua natureza apolar (BENCINI; LIPPOLIS, 2010).

4.3 Estudo estatístico para otimização do suporte

Na Figura 12 são apresentadas as curvas de polarização de estado estacionário registradas a 1600 rpm para a RRO em solução KOH 0,1 mol L⁻¹ após modificação do eletrodo ECV com o catalisador rGO produzido sob as diferentes condições relacionadas na Tabela 1. As maiores densidades de corrente limite (I_{RRO}) e os menores potenciais de início ($E_{início}$) da reação obtidos para os catalisadores das amostras 6 e 13 mais positivos indicaram que o sobrepotencial necessário para iniciar a RRO é menor, logo uma maior atividade electrocatalítica (JIAO *et al.*, 2014), bem como sugerindo espécies do tipo N-grafítico e N-piridínico como sítios ativos (WANG *et al.*, 2021).

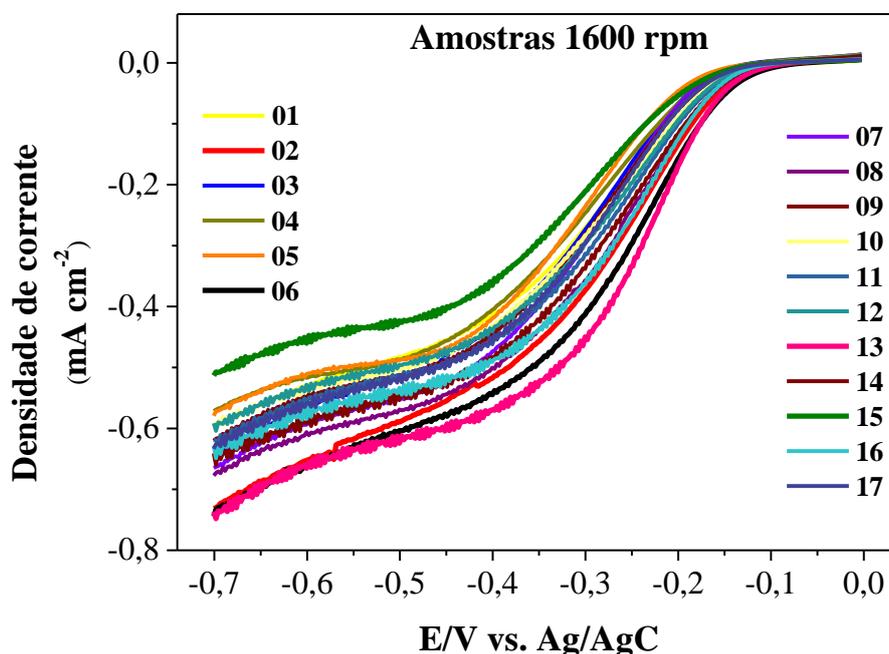


Figura 12 - Curvas de polarização de estado estacionário para a RRO sobre o eletrodo ECV modificado com o catalisador rGO produzido sob as diferentes condições relacionadas na Tabela 1, em solução KOH 0,1 mol L⁻¹ saturada com O₂. $f=1600$ rpm, $v=10$ mV s⁻¹, temperatura ambiente.

O potencial de meia-onda ($E_{1/2}$) é um dos parâmetros empregados para avaliar a atividade electrocatalítica e reflete o grau de facilidade com que a RRO se processa (WANG *et al.*, 2020). As amostras 6 e 13 foram as que apresentaram os menores $E_{1/2}$, -0,24 e -0,23 V,

respectivamente. Em relação ao número de elétrons ($n e^-$), estes catalisadores foram os que também apresentaram os maiores números de elétrons. Além disso, a Tabela 4 indicou uma variação do número de elétrons de $2,08e^-$ a $3,48e^-$, sugerindo que no processo de redução de oxigênio há a formação de um intermediário, que se liga quimicamente aos sítios ativos de acordo com valores descritos na literatura para catalisadores análogos aos apresentados neste trabalho (XING *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2017).

Tabela 4 – Comparação das atividades electrocatalíticas para a RRO em soluções alcalinas do eletrodo ECV modificado com rGO produzido sob diferentes condições de tratamento térmico.

Catalisador	E_0 (V)	$E_{1/2}$ (V)	$n e^-$	I_{RRO} (mA cm ⁻²)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Massa (mg)
Amostra 01	-0,15	-0,27	3,34	-1,09	700,0	1,0	70,0
Amostra 02	-0,13	-0,25	3,42	-1,34	900,0	1,0	70,0
Amostra 03	-0,15	-0,28	2,99	-1,13	700,0	3,0	70,0
Amostra 04	-0,15	-0,29	2,44	-1,19	900,0	3,0	70,0
Amostra 05	-0,17	-0,29	2,26	-1,11	700,0	1,0	100,0
Amostra 06	-0,12	-0,24	3,43	-1,44	900,0	1,0	100,0
Amostra 07	-0,15	-0,28	2,77	-1,22	700,0	3,0	100,0
Amostra 08	-0,14	-0,26	2,99	-1,32	900,0	3,0	100,0
Amostra 09	-0,15	-0,27	2,71	-1,17	800,0	2,0	85,0
Amostra 10	-0,15	-0,27	2,91	-1,15	800,0	2,0	85,0
Amostra 11	-0,15	-0,26	2,76	-1,23	800,0	2,0	85,0
Amostra 12	-0,15	-0,26	2,71	-1,16	631,8	2,0	85,0
Amostra 13	-0,12	-0,23	3,48	-1,48	968,2	2,0	85,0
Amostra 14	-0,15	-0,26	3,37	-1,29	800,0	0,3	85,0
Amostra 15	-0,17	-0,30	2,08	-1,08	800,0	3,7	85,0
Amostra 16	-0,13	-0,25	2,78	-1,28	800,0	2,0	59,8
Amostra 17	-0,15	-0,27	2,47	-1,21	800,0	2,0	110,2

$E_{1/2}$ (V): potencial de meia-onda; E_0 (V): potencial de início da reação; $n e^-$: número de elétrons envolvidos na reação; I_{RRO} (mA cm⁻²): densidade de corrente para a RRO a 1600 rpm.

A temperatura de pirólise é de suma importância para as propriedades dos catalisadores, uma vez que rearranjos atômicos ou moleculares podem ocorrer na estrutura e alterar completamente a atividade catalítica para a RRO. A literatura reporta alguns trabalhos que investigaram a influência da temperatura de pirólise na atividade catalítica para catalisadores a base de grafeno e precursores nitrogenados (PALANISELVAM *et al.*, 2012; SIBUL, 2020; Wang *et al.*, 2022).

Assim sendo, a Figura 13 apresenta os gráficos relativos ao estudo da influência da temperatura de pirólise utilizada no processo de síntese dos catalisadores sobre parâmetros catalíticos importantes, como a densidade de corrente limite, o potencial de início de reação e o número de elétrons envolvidos na RRO. Os resultados demonstram que temperaturas mais elevadas favorecem o aumento do número de elétrons, bem como maior densidade de corrente

limite para todos os catalisadores produzidos. É possível observar que os menores potenciais de início de reação foram obtidos sob temperaturas de pirólise superiores a 900 °C (Figura 13B). Assim, os melhores catalisadores, com atividades catalíticas significativas, foram obtidos em temperaturas iguais ou superiores a 900 °C.

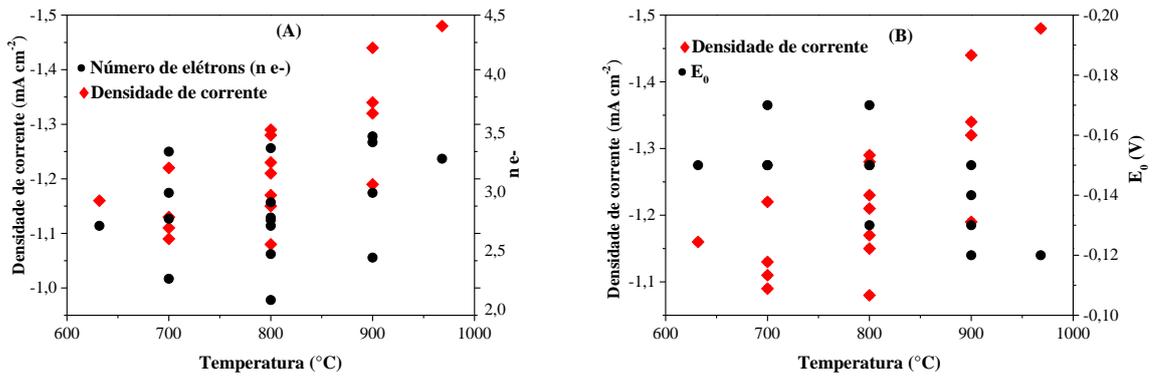


Figura 13 – Estudo da influência da temperatura sobre a densidade de corrente e em relação ao número de elétrons (A); e o potencial de início da ORR (B). Dados extraídos da Tabela 4.

A Figura 14 ilustra os gráficos relativos ao estudo da influência do tempo de pirólise utilizado no processo de síntese dos catalisadores. As maiores densidades de corrente limite foram obtidas no intervalo de tempo de pirólise entre 1 a 2 horas. O maior número de elétrons envolvidos na reação também foi obtido no mesmo intervalo de tempo de pirólise, sendo favorecido em tempos de pirólise próximos a 1 hora (Figura 14A). A Figura 14B indica que o potencial de início de reação também foi favorecido no mesmo intervalo de tempo entre 1 a 2 horas. Para tempos superiores a 3 horas, há um aumento no valor do potencial inicial da RRO, indicando menor atividade catalítica.

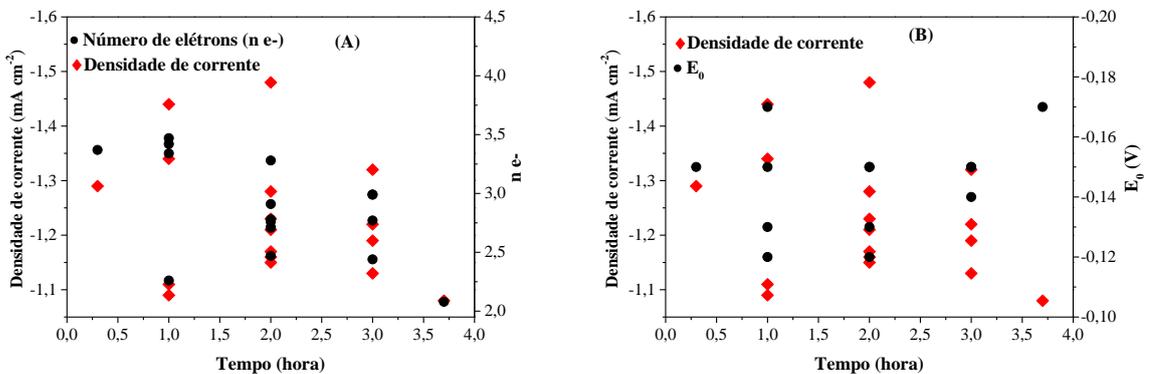


Figura 14- Estudo da influência do tempo sobre a densidade de corrente e em relação ao número de elétrons (A); e o potencial de início da ORR (B). Dados extraídos da Tabela 4.

Os gráficos relativos ao estudo da influência da massa do precursor nitrogenado utilizada no preparo dos catalisadores são mostrados na Figura 15. Os resultados mostraram que as maiores densidades de corrente limite são obtidas para catalisadores preparados com 85 a 100 mg de fenantrolina, ou seja, massas inferiores a 80 mg e superiores a 100 mg resultaram numa diminuição da atividade catalítica. Além disso, o número de elétrons envolvidos na reação seguiu a mesma tendência observada para a densidade de corrente limite, bem como o potencial de início da reação (Figura 15B), indicando que a atividade catalítica é favorecida para catalisadores preparados com um teor de massa do precursor entre 85 e 100 mg.

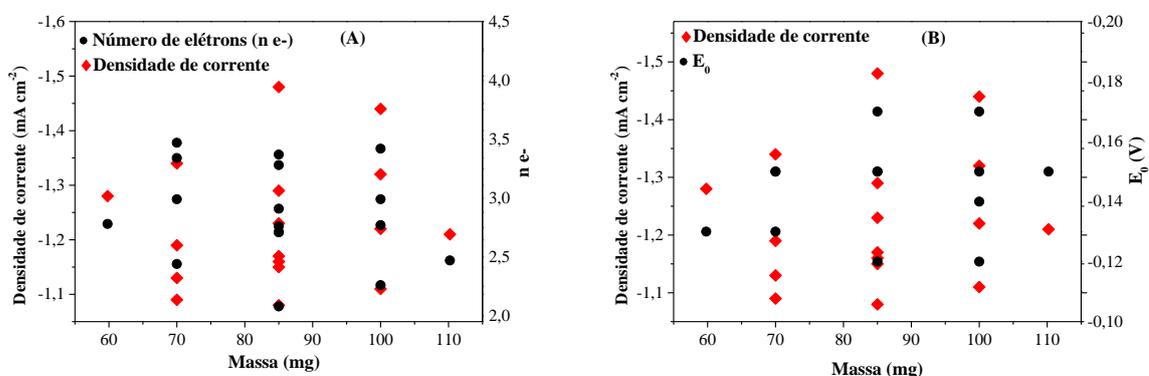


Figura 15 – Estudo da influência da massa sobre a densidade de corrente e em relação ao número de elétrons (A); e o potencial de início da ORR (B). Dados extraídos da Tabela 4.

Após a avaliação dos dados extraídos da Tabela 4, outros estudos adicionais foram realizados e estão expostos no tópico seguinte.

4.4 A influência dos parâmetros (variáveis independentes)

A magnitude dos efeitos das variáveis independentes (temperatura, tempo de pirólise e massa do catalisador) foi investigada e exposta no gráfico de Pareto apresentado na Figura 16. Para E_0 (Figura 16A), todas as variáveis foram significativas e impactaram em diferentes intensidades de forma linear e não linear, apresentando ainda efeitos combinados entre as variáveis.

O fator temperatura linear foi o que apresentou o maior efeito, sendo este positivo, ou seja, o aumento da temperatura de pirólise promoveu um maior E_0 (potenciais de início mais próximos de zero). O efeito combinado das variáveis temperatura e tempo de pirólise produziu

impacto negativo no valor de E_0 , significando que o aumento de ambas as variáveis promove uma diminuição do E_0 (potenciais de início mais negativos).

Em relação ao número de elétrons, apenas as variáveis temperatura e tempo de pirólise foram significativas, sendo o tempo (linear), a variável que apresentou maior efeito de forma negativa, ou seja, o aumento do tempo de pirólise promove menor ne^- (Figura 16B). Seus efeitos quadráticos não foram significativos, bem como a massa de catalisador utilizada na síntese, a qual não apresenta um impacto no ne^- de forma isolada, ou este impacto provocado está abaixo do erro experimental avaliado na análise estatística. A variável massa de catalisador apresentou um efeito somente combinado com as variáveis temperatura e tempo de calcinação, ambas de forma positiva.

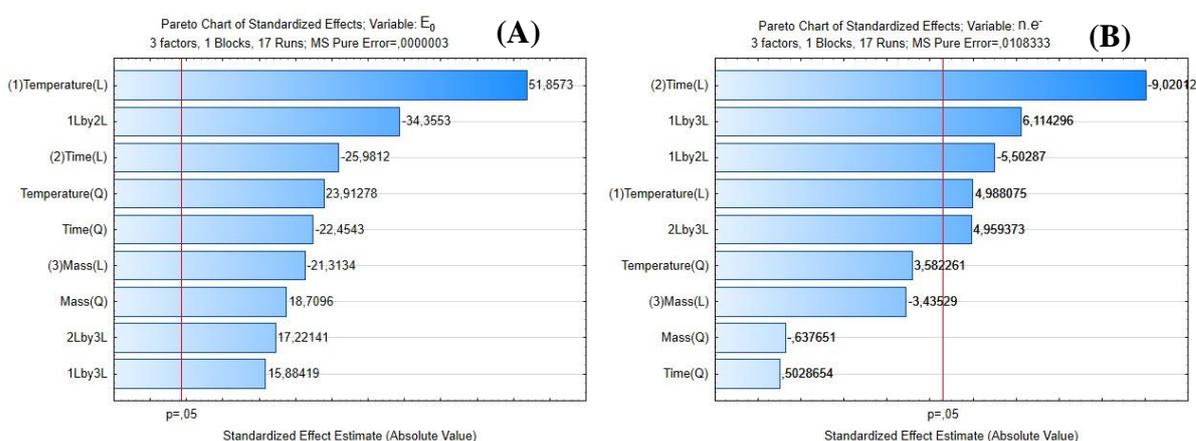


Figura 16 - Gráfico de Pareto de efeitos padronizados em (A) potencial de iniciação da reação, E_0 e (B) número de elétrons envolvidos na reação, ne^- .

A temperatura de pirólise é de suma importância para as propriedades dos catalisadores. Alguns trabalhos que investigaram a influência da temperatura de pirólise na atividade catalítica para catalisadores a base de grafeno e precursores nitrogenados (PALANISELVAM *et al.*, 2012; SIBUL, 2020; WANG *et al.*, 2022) demonstraram que, a depender da temperatura, alguns rearranjos atômicos ou moleculares podem ocorrer na estrutura deste e, com isso, alterar completamente a atividade catalítica para a RRO.

A Tabela 5 apresenta a análise de variância para avaliar o erro experimental e ajuste do modelo gerado para ambas as variáveis dependentes E_0 e ne^- . Esta análise indicou que o erro aleatório resultante dos procedimentos experimentais foi bastante pequeno (0,000001 para E_0 e 0,021667 para ne^-), o que significa que esse erro não contribui para uma eventual falta de ajuste de um modelo preditivo. Além disso, a comparação entre erros residuais e de regressão mostrou que o erro residual é muito menor que o último para ambas as variáveis dependentes, o que

significa que o modelo pode ser usado para ajustar os dados experimentais. Um valor de R^2 de 0,93 e 0,89 foram obtidos para os modelos empíricos preditivos gerados para E_0 e ne^- , respectivamente, em função das variáveis independentes (Eq. 2 e Eq. 3), calculados pela razão SQ de regressão e SQ total.

$$E_0 = -0.00061T + 0.04662t - 0.00475M + 4.03 \times 10^{-7}T^2 - 0.00378t^2 + 0.00001M^2 - 0.00007Tt + 2.12 \times 10^{-6}TM + 0.00023tM + 0.23042 \quad (2)$$

$$n.e^- = -0.02506T + 0.26943t - 0.13585M + 0.00001T^2 + 0.01559t^2 - 0.00009M^2 - 0.00203Tt + 0.00015TM + 0.01217tM + 18.27728 \quad (3)$$

Tabela 5 - ANOVA para o modelo de segunda ordem ajustado aos dados experimentais de E_0 e ne^- .

Fator (E_0)	SQ	GL	MQ	F	F _{tabulado}
Regressão	0,002	9	0,000	10,325	3,677
Residual	0,000	7	0,000	-	-
Falta de ajuste	0,000179	5	0,000	112,055	19,298
Erro puro	0,000001	2	0,000	-	-
Total	0,002570	16	-	-	-
Fator (ne^-)	SQ	GL	MQ	F	F _{tabulado}
Regressão	2,452	9	0,272	6,305	3,677
Residual	0,302	7	0,043	-	-
Falta de ajuste	0,280811	5	0,056	5,184	19,298
Erro puro	0,021667	2	0,011	-	-
Total	2,754306	16	-	-	-

SQ = Soma Quadrática; MQ = Média Quadrática; G.L. = Graus de Liberdade;

A avaliação da qualidade dos modelos ajustado foi realizada pela razão entre as médias de regressão quadrática (MRQ) e residual (MRR), dando um valor F igual a 10,325 e 6,305, para os modelos de E_0 e ne^- , respectivamente. Comparado ao valor F tabelado na distribuição Fisher-Snedecor para os respectivos graus de liberdade no nível de confiança desejado ($F_{0,95;9,7} = 3,677$), os valores calculados foram superiores ao tabelado, o que indica que os modelos são considerados significativos e válidos para prever E_0 e ne^- em função da temperatura, tempo de pirólise e massa de catalisador utilizado. No entanto, a razão entre as médias de falta de ajuste e erro puro é menor que o tabelado ($F_{0,95;5,2} = 19,298$) apenas para o modelo de ne^- , sugerindo que este modelo pode ser extrapolado para valores além daqueles usados como níveis máximo e mínimo do planejamento fatorial. A partir dos modelos empíricos obtidos, foi possível otimizar as variáveis independentes estudadas, gerando superfícies de resposta.

A Figura 17 apresenta o efeito das variáveis independentes no E_0 , onde observa-se que as regiões em vermelho representam os maiores valores de E_0 , que independente da massa de catalisador utilizada na pirólise, encontrando-se na região de maiores temperaturas de pirólise e menor tempo. É possível observar que os potenciais de início de reação mais próximos de zero foram obtidos sob temperaturas de pirólise superiores a 900 °C. Assim, os melhores catalisadores, com atividades catalíticas significativas, foram obtidos em temperaturas iguais ou superiores a 900 °C. O potencial de início de reação (E_0) também foi favorecido no intervalo de tempo entre uma a duas horas. Quando o tempo de pirólise é superior a três horas, há um decréscimo no potencial de início, indicando menor atividade catalítica.

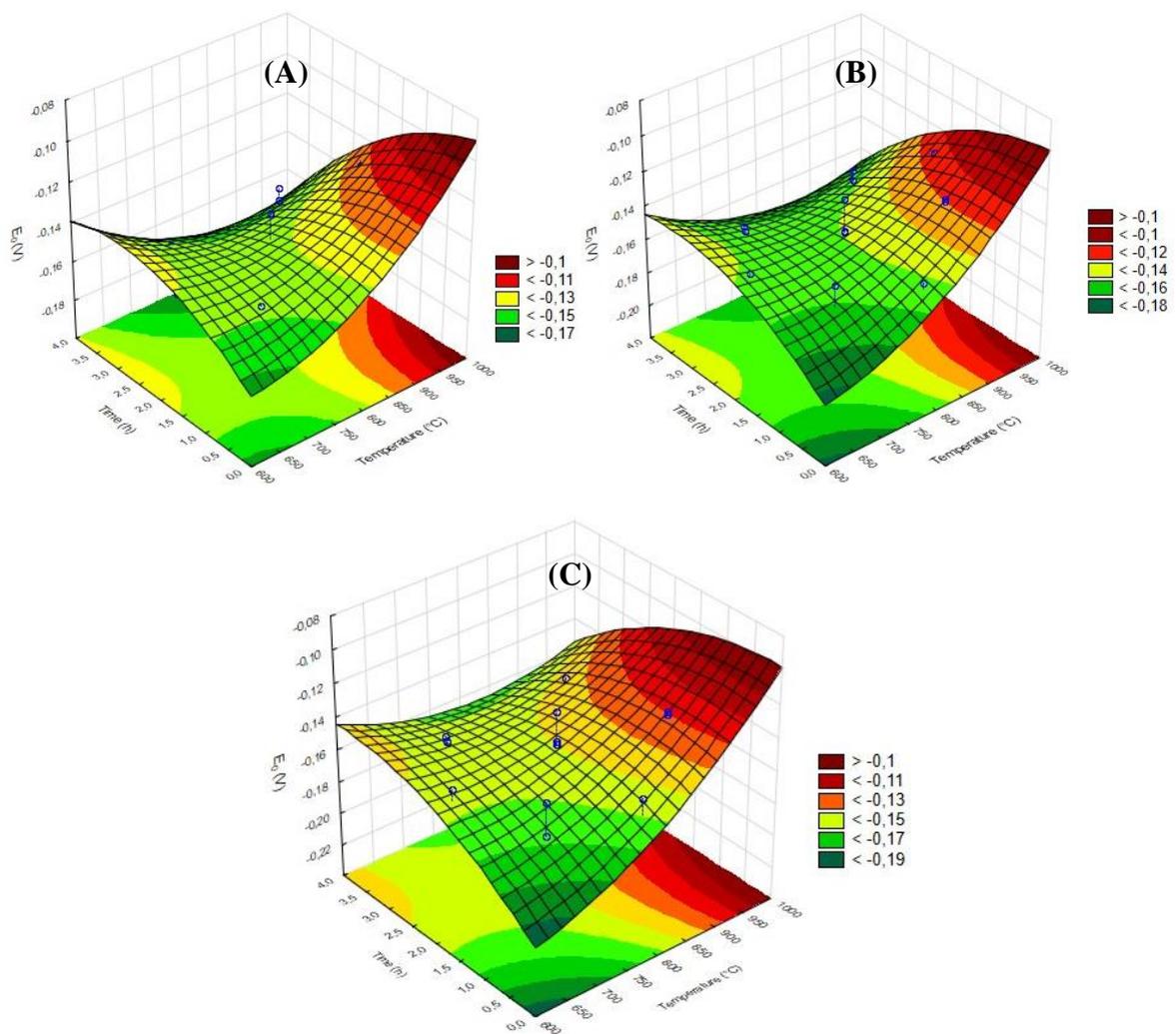


Figura 17 - Superfície ajustada para E_0 em função da temperatura e do tempo, utilizando massa de catalisador: (A) 70 mg, (B) 85 mg e (C) 100 mg.

A Figura 18 apresenta o efeito das variáveis independentes no ne^- para diferentes massas de catalisador utilizadas. Valores de ne^- próximos de 4 são encontradas nas regiões mais

vermelhas, sendo em maiores temperaturas de pirólise e menor tempo. Observa-se ainda que menores massas promovem maiores regiões com valores de ne^- maiores que 3. Observa-se que temperaturas mais elevadas favorecem o aumento do número de elétrons, bem como o intervalo de tempo de pirólise entre uma a duas horas.

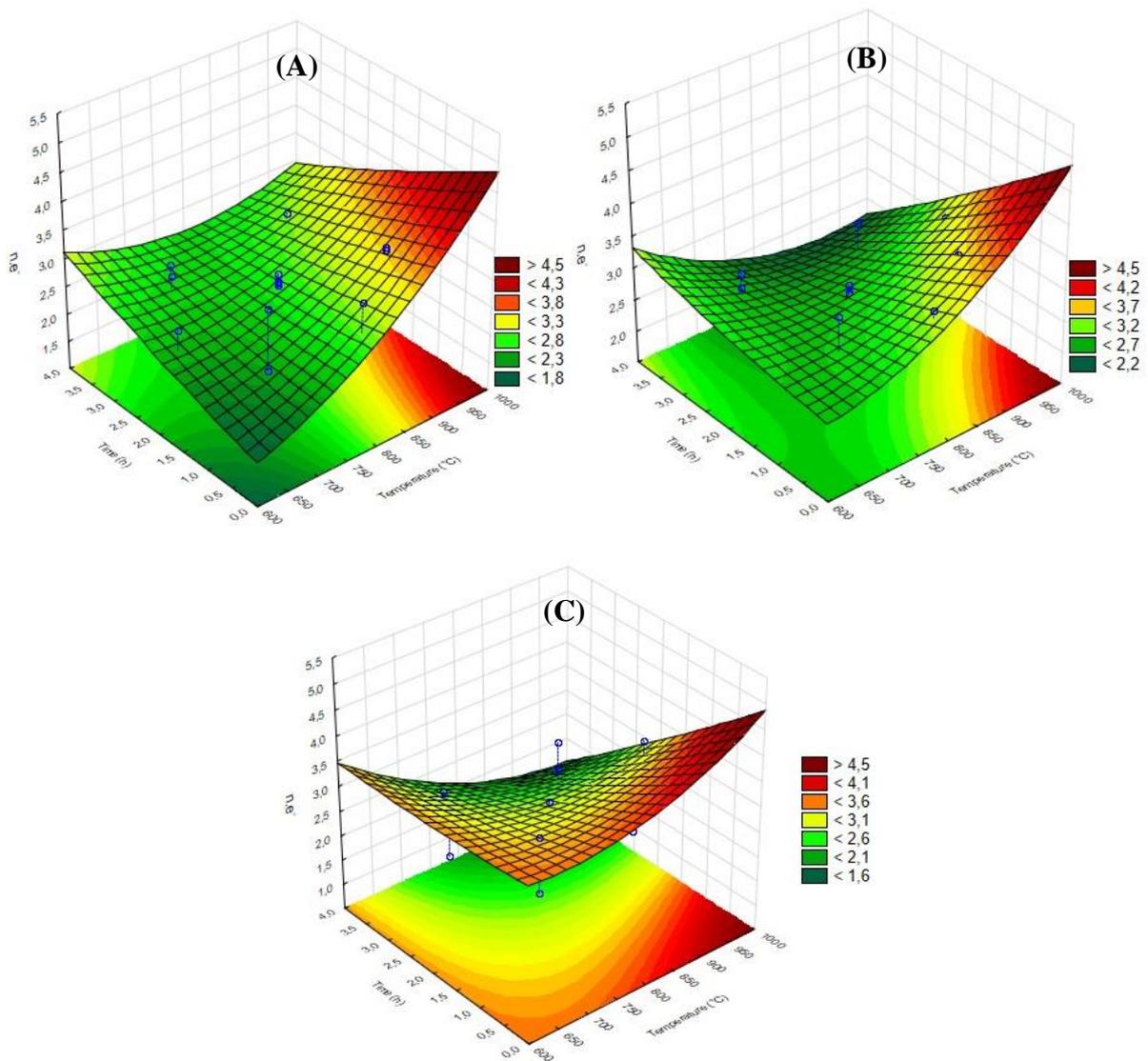


Figura 18 - Superfície ajustada para ne^- em função da temperatura e do tempo, usando massa de catalisador: (A) 70 mg, (B) 85 mg e (C) 100 mg.

Avaliando os gráficos de superfície de resposta e utilizando os modelos empíricos, foi possível calcular as condições operacionais de síntese otimizadas para a obtenção de ne^- igual a 4 e E_0 próximo de zero (-0,09).

4.5 Caracterização morfológica de catalisadores

Para avaliar de forma mais efetiva os resultados até aqui apresentados, três catalisadores foram selecionados: o de desempenho inferior (amostra 15), o de desempenho superior (amostra 13) e o catalisador otimizado (Otmz). Para tal, suas morfologias foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A Figura 19A mostra que a morfologia do catalisador rGO-N após o tratamento térmico a 800°C durante 3,7 h (amostra 15) é composta por folhas irregularmente enrugadas e dobradas, flocos com dimensões laterais variando de várias centenas de nanômetros a alguns micrômetros e presença de camadas muito finas.

As Figuras 19B e 19C exibem as imagens MEV do catalisador rGO-N após os procedimentos de pirólise sob temperaturas mais elevadas: a 968,2 °C para a amostra 13 e 1079 °C para a Otmz. Estas imagens revelaram que o material sob altas temperaturas apresenta uma configuração distinta do material submetido a menor temperatura, embora também altamente enrugado.

A Figura 19B (amostra 13) mostra estruturas individuais interligadas em camadas mais espessas, estimadas na faixa de 200-600 nm, e a Figura 19C (Otmz) uma organização semelhante de folhas, no entanto, com espessura estimada na faixa de 100-200 nm. Já a morfologia do catalisador rGO-N submetido a temperaturas mais elevadas permaneceu relativamente inalterada, com apenas uma redução na espessura das nanofolhas, demonstrando uma maior estabilidade do material quando submetido a altas temperaturas de pirólise. Estes resultados corroboram com Bhardwaj *et al* (2023), que prepararam um catalisador sob temperatura de calcinação semelhante (1050 °C), e obtiveram boa estabilidade oriunda do efeito sinérgico entre a quantidade ideal de defeitos e teor de nitrogênio, presentes no catalisador.

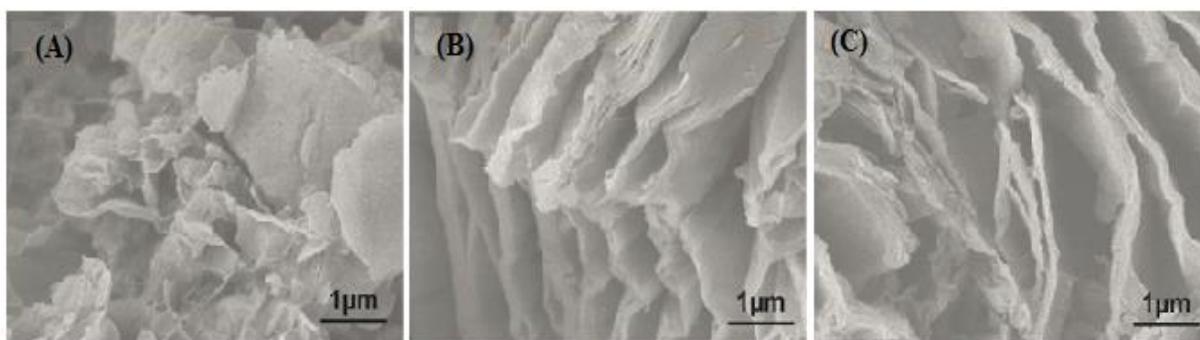


Figura 19- Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os catalisadores: (A) de baixo desempenho (amostra 15); (B) de alto desempenho (amostra 13) e (C) otimizado (Otmz).

A Figura 20 mostra as imagens feitas através da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) das transições N 1s, C 1s e O 1s da amostra 15 (calcina a 800 °C por 222 min) e da amostra otimizada por desenho experimental (calcina a 1079 °C por 104 min). Todos os espectros foram ajustados com uma subtração do tipo fundo Shirley.

A região N 1s dos espectros XPS dessas amostras revela que a amostra otimizada possui maior proporção de N-grafítico, que foi reconhecido como um local de alta atividade catalítica para ORR (QUÍLEZ-BERMEJO *et al.*, 2020). O processo de conversão do N-piridínico em N-grafítico é realizado através do recozimento da amostra em altas temperaturas, assim, espera-se que a amostra otimizada, calcina a temperatura mais elevada de 1079 °C, apresente mais N-grafítico (ZHANG *et al.*, 2020). Além disso, o N-piridínico também é um sítio ativo conhecido para ORR e também contribui para a atividade catalítica de ambos os materiais (QUÍLEZ-BERMEJO *et al.*, 2020).

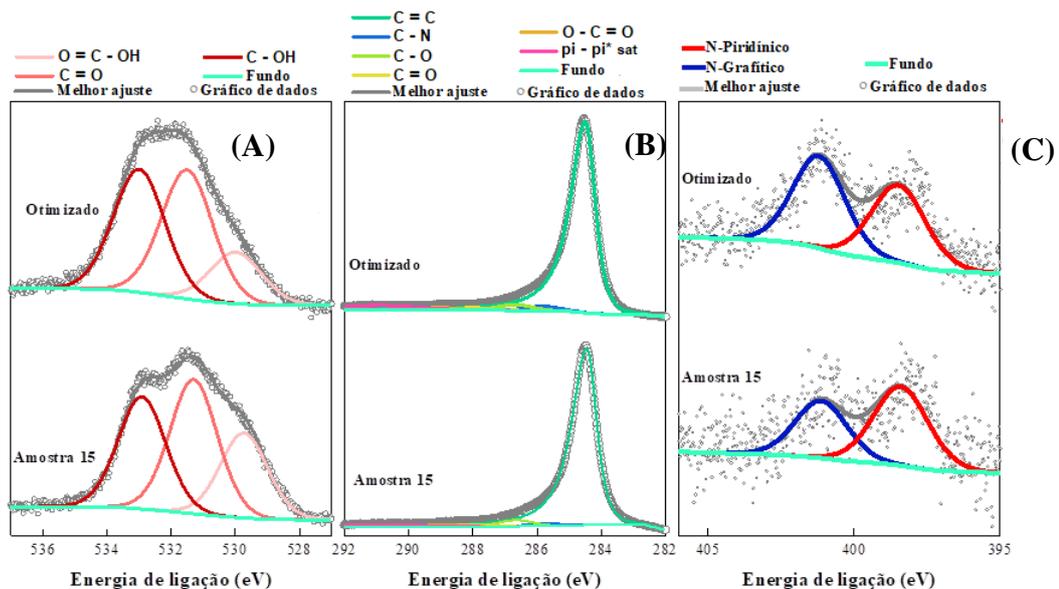


Figura 20 - Espectros de XPS das transições (A) O 1s, (B) C 1s e (C) N 1s para a amostra 15 e catalisador otimizado.

Algumas pesquisas demonstram que o teor de nitrogênio na superfície diminui com a temperatura de calcinação, enquanto que a proporção de N-grafítico aumenta (ZHANG *et al.*, 2020; BHARDWAJ *et al.*, 2023). Isso também foi comprovado por Vidal-Barreiro e colaboradores (2025), demonstrando que tempos de calcinação prolongados diminuem o teor de nitrogênio na superfície devido à degradação térmica. Os autores ainda constataram que, conforme o tempo de calcinação aumentava, o catalisador exibia níveis progressivamente mais altos de grafitação, o que foi evidenciado por um aumento no teor de carbono e uma diminuição correspondente no teor de oxigênio.

A Tabela 6 mostra o percentual de cada elemento em ambas as amostras (catalisador otimizado e amostra 15, não otimizada).

Tabela 6 - Quantificação XPS de espécies de superfície na amostra 15 e amostra otimizada

	At. %		
	C	N	O
Amostra 15	89.1	1.1	9.8
	92.1 C=C	40.9 Grafítico	25.6 O=C-OH
	1.9 C-N	59.1 Piridínico	40.5 C=O
	3.4 C-O		33.9 C-OH
	1.4 C=O		
	1.1 O-C=O		
Otimizado	93.8	1.1	5.1
	92.0 C=C	53.1 Grafítico	17.0 O=C-OH
	2.3 C-N	46.9 Piridínico	42.3 C=O
	3.1 C-O		40.6 C-OH
	1.3 C=O		
	1.3 O-C=O		

A remoção de grupos hidroxila da superfície pode gerar um número maior de sítios ativos e vacâncias de oxigênio, o que favorece a atividade catalítica (VIDAL-BARREIRO *et al.*, 2025). O aumento no percentual total de N-grafítico pode ser explicado pela conversão de espécies de N-piridínico e N-pirrólico em grupos de nitrogênio grafítico em temperaturas de calcinação mais altas e tempos mais curtos (ZHANG *et al.*, 2020; FANG *et al.*, 2021; VIDAL-BARREIRO *et al.*, 2025).

Curiosamente, a amostra otimizada neste trabalho apresenta um teor de nitrogênio semelhante em sua superfície em comparação com a amostra 15 (ambas 1,1 em %), enquanto que o teor de N-grafítico, em percentual, é significativamente maior na amostra otimizada (53,1 vs. 40,9 em %). Esta composição superficial pode ser elucidada pela combinação de uma temperatura mais elevada e um tempo de recozimento mais curto, o que destaca a importância da otimização da amostra pelo planejamento experimental. Notavelmente, a amostra otimizada também apresenta um maior grau de desoxigenação, conforme demonstrado pelo seu menor teor de oxigênio na superfície (5,1 vs. 9,8 em %). Além disso, a carbonização em alta temperatura favorece uma maior exposição dos sítios ativos, melhorando o desempenho catalítico (FANG *et al.*, 2021).

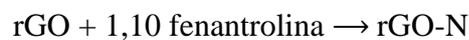
4.6 Mecanismo reacional proposto para o catalisador rGO-N para RRO

O mecanismo da reação em meio alcalino pela via de quatro elétrons já é bem conhecido da literatura. De modo geral, os intermediários *O e *OH estão envolvidos e existem dois mecanismos diferentes: mecanismo associativo e mecanismo dissociativo, que dependem da dissociação da molécula de oxigênio antes da redução (YEAGER, 1984; KULKARNI *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2021).

No mecanismo associativo, os intermediários *OOH*, O e *OH são formados sucessivamente pelo par de elétrons e íons de hidrogênio em uma molécula de oxigênio e H₂O é finalmente gerada. No mecanismo dissociativo, a molécula de oxigênio dissociada participa da reação e H₂O é gerada sem a formação do intermediário *OOH (YEAGER, 1984; KULKARNI *et al.*, 2018).

A reação de redução de oxigênio de quatro elétrons tende a ocorrer em condições alcalinas, enquanto em condições ácidas, as vias de dois elétrons e de quatro elétrons existem simultaneamente (WANG *et al.*, 2021). Com isso, o seguinte mecanismo foi proposto para o catalisador rGO-N em meio alcalino:

1. Incorporação de nitrogênio ao rGO



Nesta etapa, o precursor de nitrogenado (fenantrolina) é incorporado à estrutura do rGO, modificando suas propriedades eletrônicas (Figura 21).

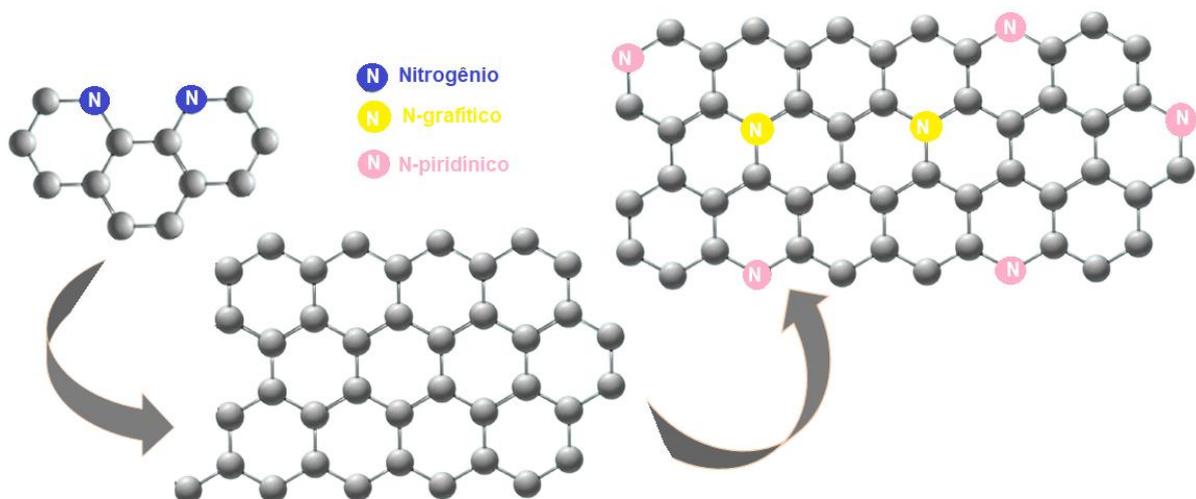
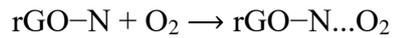


Figura 21- Incorporação do nitrogênio à superfície do rGO.

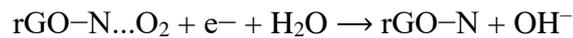
A incorporação da 1,10 fenantrolina ao óxido de grafeno reduzido resultou na formação das espécies N-grafítico e N-piridínico, o que refletiu positivamente na atividade catalítica do rGO-N.

2. Reação de redução de oxigênio (RRO) em meio alcalino para o rGO-N

Passo 1: No primeiro momento, ocorre a adsorção do oxigênio na qual o oxigênio se liga à superfície do rGO-N.



Passo 2: No segundo momento, ocorre a redução sequencial com a participação do intermediário íon hidroxila (OH^-).



Na Figura 22 são mostrados os mecanismos associativo e dissociativo desta etapa da reação para o rGO-N em meio alcalino (WANG *et al.*, 2021).

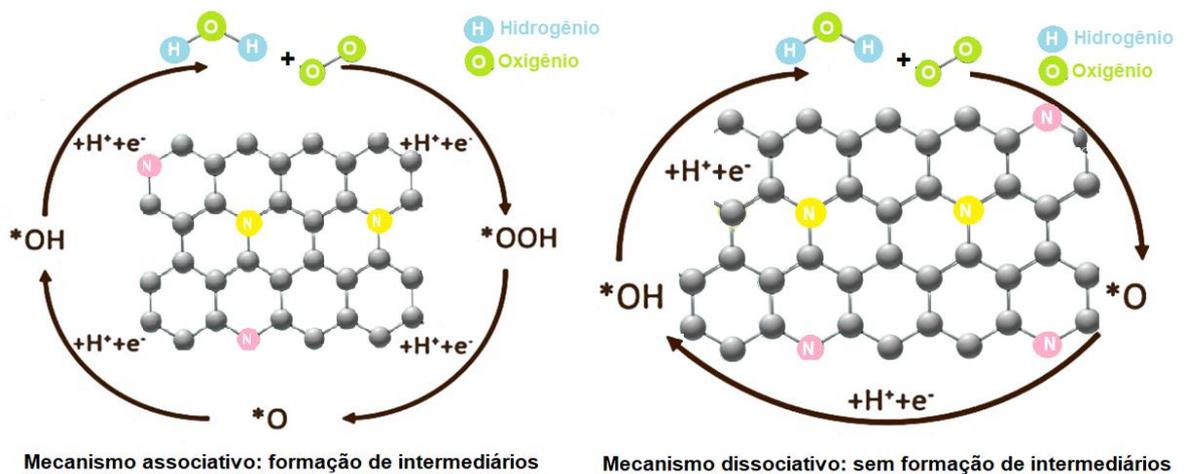
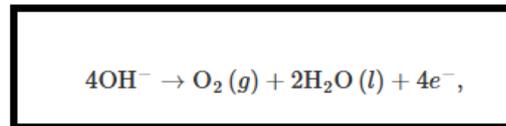


Figura 22- Mecanismos associativo e dissociativo para o rGO-N em meio alcalino.

Nesta etapa, a redução do oxigênio é acoplada com a participação de moléculas de água presentes no meio alcalino, gerando íons hidróxido (OH^-) como produto da reação.

4.7 Mecanismo reacional proposto para o catalisador rGO-N para REO

O mecanismo amplamente aceito na literatura para REO consiste em quatro etapas de transferência de elétrons/prótons em meios ácidos e alcalinos, contudo a OER é altamente sensível ao pH. Em meio ácido, as moléculas de H₂O são oxidadas e pares e moléculas de O₂ são liberados. Em meio alcalino, os grupos hidroxila (OH⁻) são oxidados a H₂O e O₂ com liberação concomitante de elétrons (NØRSKOV *et al.*, 2004; ROSSMEISL *et al.*, 2007; LIANG *et al.*, 2021). A reação de oxidação da água em condições alcalinas é demonstrada no esquema da Figura 23.



Etapas da reação:

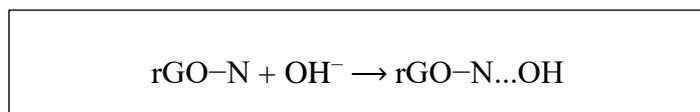
- 1) $\ast + \text{OH}^- \rightarrow \ast\text{OH} + e^-$,
- 2) $\ast\text{OH} + \text{OH}^- \rightarrow \ast\text{O} + \text{H}_2\text{O}(l) + e^-$,
- 3) $\ast\text{O} + \text{OH}^- \rightarrow \ast\text{OOH} + e^-$,
- 4) $\ast\text{OOH} + \text{OH}^- \rightarrow \ast + \text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l) + e^-$,

Figura 23 – Reação de oxidação da água em condições alcalinas (LIANG *et al.*, 2021).

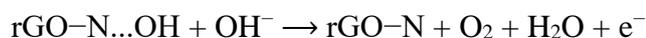
O mecanismo alcalino envolve a oxidação de OH⁻ com a liberação simultânea de elétrons. Uma das caracterizações da REO em meio alcalino, é o cálculo das energias livres de Gibbs de OH⁻ e e⁻ (LIANG *et al.*, 2021). Para a REO na superfície do catalisador rGO-N, as seguintes etapas foram propostas:

1. Reação de evolução de oxigênio (REO) em meio alcalino para o rGO-N

Passo 1: No primeiro momento, ocorre a adsorção de hidróxido na qual o íon hidróxido se liga à superfície do rGO-N.



Passo 2: No segundo momento, ocorre a oxidação sequencial e a liberação de oxigênio.



Nesta etapa, íons hidróxido participam da reação de oxidação, levando à formação de oxigênio, água e elétrons.

4.8 Avaliação do catalisador otimizado para a RRO

A Figura 24A apresenta as curvas de polarização em diferentes velocidades de rotação do eletrodo ECV modificado com o catalisador Otmz (sintetizado sob as condições otimizadas: massa de fenantrolina igual 75 mg, temperatura de pirólise igual a 1079 °C e tempo de pirólise de 1,73 h (103,8 min)) para a RRO em solução KOH 0,1 mol L⁻¹ saturada com O₂.

Uma comparação da curva de polarização registrada a 1600 rpm com as obtidas com as amostras não otimizadas 6 e 13 (Figura 24B e Tabela 7) mostra claramente um desempenho muito superior do catalisador Otmz, não somente deslocando o potencial inicial da RRO para potencial próximo a 0,01 V bem como aumentando consideravelmente as correntes em todo o intervalo de potenciais. Em relação ao número de elétrons (ne^-) envolvidos na RRO, o valor calculado demonstrou a importância da otimização dos processos operacionais através do estudo estatístico para o preparo da síntese do catalisador Otmz, ou seja, promovendo um catalisador 2 elétrons (mecanismo peróxido) a 4 elétrons (mecanismo direto).

O aumento da temperatura de pirólise do catalisador Otmz também melhorou a atividade catalítica, sugerindo a presença de espécies do tipo N-piridínico em sua estrutura (QUÍLEZ-BERMEJO *et al.*, 2020), o que pode ser um indicativo de que as espécies de nitrogênio piridínico são os centros ativos do catalisador Otmz, corroborando com as investigações feitas por Saidi (2013), o qual elucidou os primeiros princípios da atividade eletrocatalítica em direção à reação de redução de oxigênio de quatro elétrons em pontos quânticos de grafeno dopados com nitrogênio e demonstrou que o nitrogênio piridínico e o nitrogênio grafitico são os locais mais ativos dos catalisadores baseados em grafeno dopado com nitrogênio.

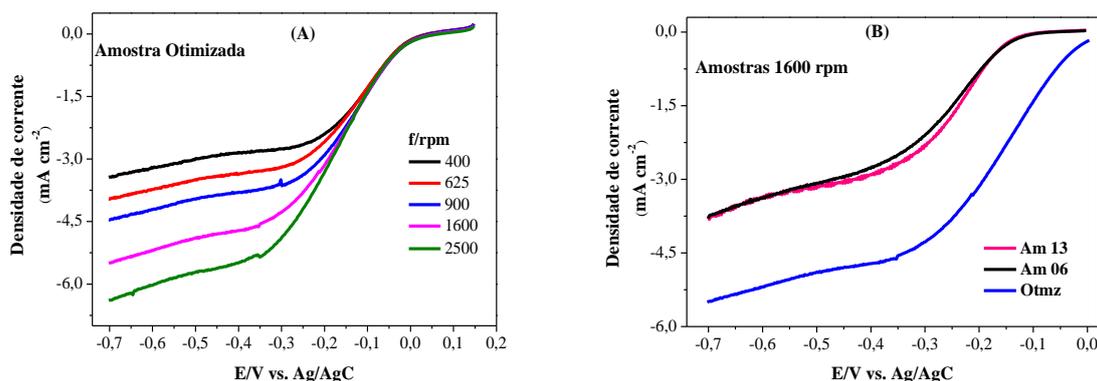


Figura 24- (A) Curvas de polarização do estado estacionário registrados a diferentes velocidades de rotação do eletrodo ECV modificado com o catalisador Otmz para a RRO em solução KOH 0,1 mol L⁻¹ saturada com O₂, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente. (B) Comparação da curva de polarização registrada a 1600 rpm com as obtidas com as amostras não otimizadas 6 e 13.

Tabela 7 - Comparação das atividades electrocatalíticas das amostras 6, 13 e Otmz com catalisadores para a RRO. Dados extraídos da Figura 24B.

Catalisador	E ₀ (V)	E _{1/2} (V)	ne-	I _{RRO} (mA cm ⁻²)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Massa (mg)
Otmz	+0,01	-0,15	4,27	-12,2	1079	1,7	75,0
Amostra 06	-0,12	-0,24	3,43	-1,44	900,0	1,0	100,0
Amostra 13	-0,12	-0,23	3,48	-1,48	968,2	2,0	85,0

O catalisador Otmz também demonstrou desempenho satisfatório para a RRO quando comparado com o de um catalisador comercial a base de Pt RRO (Figura 25), apresentando uma diferença de ~100 mV entre os potenciais de início da reação e de apenas ~2 mA cm⁻² entre as densidades de corrente limite. Além disso, um excelente desempenho catalítico quando comparado com outros catalisadores similares a base de materiais carbonáceos sem metal reportados na literatura (Tabela 8).

Tabela 8 – Comparativo da atividade electrocatalítica do catalisador Otmz com a de alguns catalisadores livres de metal reportados na literatura.

Catalisador	E ₀ (V)	ne-	Ref.
Otmz	+0,01	4,2	Este trabalho
NA-CCNT/GC	-0,40	1,8	(GONG <i>et al.</i> , 2009)
NA-NCNT/GC	-0,30	3,9	(QUÍLEZ-BERMEJO <i>et al.</i> , 2020)
N-grafeno	-0,40	3,6	(QU <i>et al.</i> , 2010)
NCNT	-0,10	3,5	(DAI <i>et al.</i> , 2015)

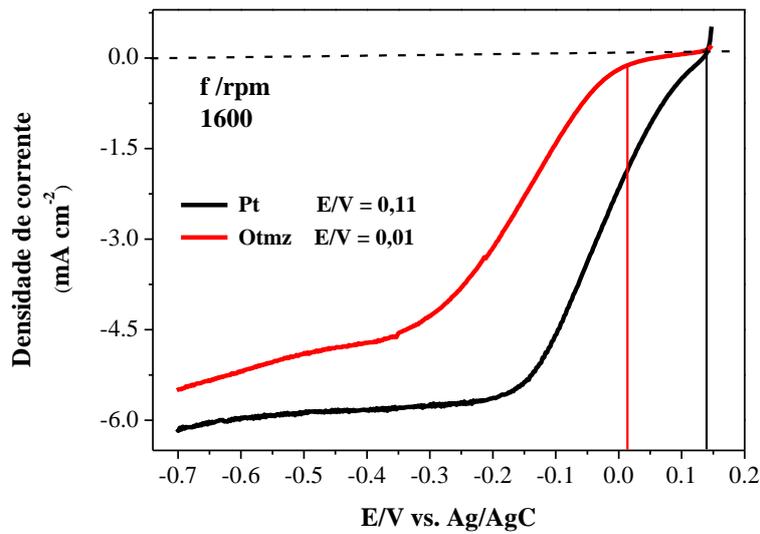


Figura 25- Curvas de polarização de estado estacionário para a RRO sobre o eletrodo ECV modificado com Otmz e um catalisador comercial a base de Pt em soluções KOH 0,1 mol L⁻¹ saturada com O₂, $f= 1600$ rpm, $v= 10$ mV s⁻¹, temperatura ambiente.

4.9 Tolerância ao metanol (efeito crossover)

Curvas de polarização do estado estacionário para a RRO em soluções KOH 0,1 mol L⁻¹ na presença de metanol em concentrações variando de 0,5 a 2,0 mol L⁻¹ obtidos com os catalisadores Otmz e o comercial contendo 20 % de platina disperso sobre o carbono Vulcan XC-72R (Figura 26) mostraram tolerância do catalisador Otmz na presença de metanol até a concentração de 2,0 mol L⁻¹, em contraste com o catalisador Pt que apresentou alterações significativas no seu desempenho já na concentração de 0,5 mol L⁻¹, demonstrando eficiência e seletividade do catalisador Otmz para a RRO em soluções alcalinas.

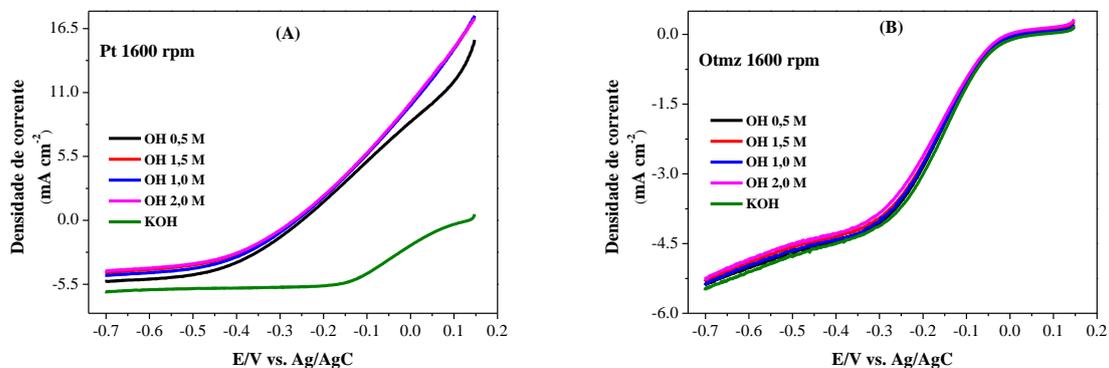


Figura 26 – Curvas de polarização de estado estacionário para a RRO em soluções KOH 0,1 mol L⁻¹ na presença de metanol em concentrações variando de 0,5 a 2,0 mol L⁻¹ obtidos com os catalisadores Otmz (A) e o comercial contendo 20 % de platina disperso sobre o carbono Vulcan XC-72R (B) em soluções KOH 0,1 mol L⁻¹ saturada com O₂. $f= 1600$ rpm, $v= 10$ mV s⁻¹, temperatura ambiente.

4.10 Estudo da Reação de Evolução de Oxigênio (REO)

O comportamento eletroquímico do catalisador Otmz também foi avaliado frente a reação de evolução de oxigênio (REO). Neste sentido, um estudo foi realizado com o eletrodo ECV modificado com o catalisador Otmz e também com os catalisadores comerciais Pt/Vulcan XC-72, La₂O₃ e TiO₂ no intervalo de potencial 0,0V a 2,0V vs. Ag/AgCl (KCl_{sat}). Na Figura 27 são apresentadas as curvas de polarização registradas a 1600 rpm, com a escala de potenciais convertida para a de um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) por meio da Equação 4 (HSIEH *et al.*, 2015):

$$E_{(RHE)} = E_{Ag/AgCl} + 0.059 \text{ pH} + E^{\circ}_{Ag/AgCl} \quad (4)$$

Uma análise da Figura 27 mostra que para se atingir uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻², potenciais da ordem de 2,00; 2,05; 2,86 e 2,80 V foram necessários para os catalisadores Otmz, Pt, La₂O₃ e TiO₃, respectivamente. Estes valores também demonstram uma boa atividade do catalisador Otmz para a REO e, possivelmente, relacionada com a síntese, a funcionalização do grafeno, a área superficial e/ou a forma como as camadas do grafeno estão alinhadas, como já mencionado na discussão das imagens de MEV apresentadas na Figura 19.

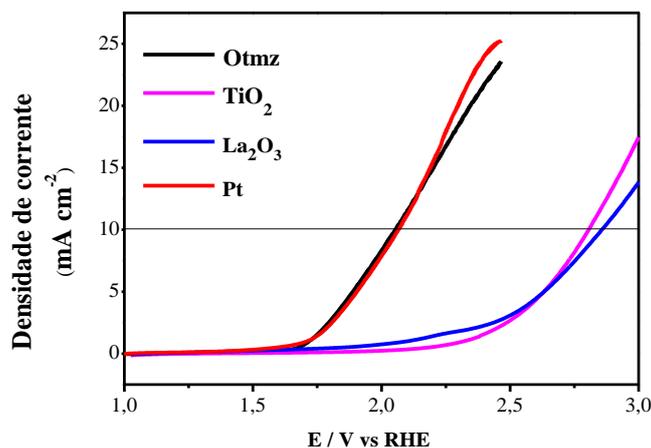


Figura 27 – Curvas de polarização da REO registradas com o eletrodo ECV modificado com o catalisador Otmz e catalisadores comerciais Pt/Vulcan XC-72, La₂O₃ e TiO₂ em soluções KOH 0,1 mol L⁻¹. $f = 1600$ rpm, $v = 10$ mV s⁻¹, temperatura ambiente.

Para uma melhor compreensão sobre a cinética da reação, gráficos de Tafel foram elaborados. A equação de Tafel (TAFEL, 1905) é uma expressão matemática que descreve a relação entre a taxa de reação eletroquímica e o sobrepotencial de um eletrodo (Equação 5).

$$\eta = \pm A \log_{10} \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (5)$$

onde:

η é o sobrepotencial (V);

A é a inclinação de Tafel (V);

i é a densidade de corrente (A/m²);

i_0 é a densidade de corrente de troca (A/m²);

O sinal +/- indica se a análise se refere a um processo anódico (+) ou catódico (-).

A inclinação de Tafel é um valor crucial para entender a cinética de reações eletroquímicas, fornecendo informações sobre o mecanismo, a energia de ativação e a atividade catalítica. Portanto, a inclinação indica a velocidade da reação. Quanto mais íngreme a inclinação, maior a energia de ativação necessária para que a reação ocorra e mais lenta a velocidade da reação (TAFEL, 1905; MACIAS, 2023).

Através da inclinação da equação de Tafel, é possível determinar que tipo de reação está ocorrendo na superfície do eletrodo (TAFEL, 1905; MACIAS, 2023):

a) Reação controlada por ativação: a etapa limitante é a transferência de elétrons para a superfície do eletrodo. Para este tipo de reação, a inclinação de Tafel é pequena, entre 30 e 120 mV/década.

b) Reação controlada por difusão: a etapa limitante é o transporte de espécies químicas da superfície do eletrodo ou para a superfície do eletrodo. Apresenta grandes inclinações de Tafel, tipicamente entre 120 e 240 mV/década. Um exemplo de reação controlada por difusão é a redução de oxigênio a água.

c) Reação mista controlada: ocorre uma combinação de processos de ativação e difusão. Este tipo de reação apresenta uma inclinação de Tafel intermediária, entre 60 e 120 mV/década.

A partir das medidas realizadas com a técnica de varredura linear para a REO com os catalisadores Otmz, Pt, La₂O₃ e TiO₃, gráficos de Tafel também foram construídos e são apresentados na Figura 28.

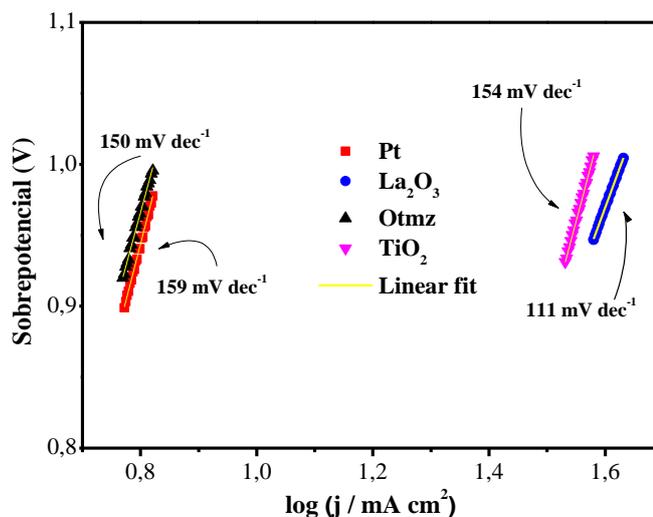


Figura 28 – Gráficos de Tafel para a RRO sobre o catalisador Otmz e os catalisadores comerciais Pt/Vulcan XC-72, La₂O₃ e TiO₂ em soluções KOH 0,1 mol L⁻¹ saturadas com O₂.

Conforme a análise da Figura 28, o valor da inclinação de Tafel de $\sim 110 \text{ mV dec}^{-1}$ obtido com o catalisador La₂O₃ está de acordo com valores reportados por Yan e colaboradores com nanofolhas de La₂O₃ (YAN *et al.*, 2020). Os catalisadores Pt/Vulcan XC-72 e TiO₂, apresentaram valores de 159 mV dec^{-1} e 154 mV dec^{-1} , respectivamente. O catalisador Otmz apresentou um valor próximo a 150 mV dec^{-1} , indicando uma cinética mais rápida para a reação de evolução de oxigênio (PEI *et al.*, 2019), sugerindo que o processo que ocorre na superfície do catalisador otimizado rGO-N é controlado por difusão (TAFEL, 1905; MACIAS, 2023).

4.11 Estudo da estabilidade do catalisador Otmz para a RRO

Para avaliar a estabilidade do catalisador Otmz frente a RRO em meio alcalino, o seu comportamento eletroquímico foi testado antes e após 1000 ciclos consecutivos de voltametria cíclica (Figura 29).

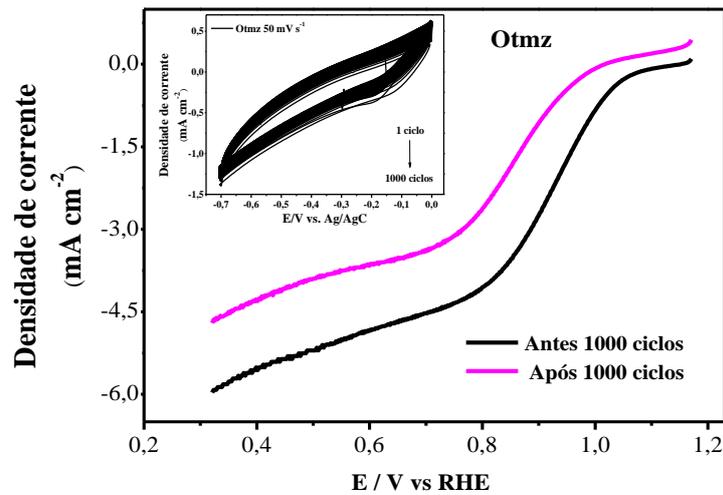


Figura 29 – Teste de estabilidade para o catalisador Otmz em solução de KOH 0,1 M para a RRO: curvas de polarização de estado estacionários registrados antes e após 1000 ciclos de voltametria cíclica. $f = 1600$ rpm, $v = 10$ mV s⁻¹, temperatura ambiente.

Os resultados mostram uma variação na densidade de corrente antes e após os 1000 ciclos de 1,03 mA cm⁻², ou seja, considerável pois altas densidades de corrente estão associadas à cinética de reação (WANG *et al.*, 2020). Por outro lado, a variação do potencial inicial da reação (E_0) foi de apenas 0,03 V e para o $E_{1/2}$ de 0,08 V, demonstrando que o catalisador Otmz possui uma boa funcionalidade e estabilidade para a RRO.

4.12 Atividade bifuncional do catalisador Otmz

A atividade bifuncional de um catalisador representa a medida da diferença de potencial (ΔE) entre a REO a 10 mA cm⁻² e a RRO em seu valor de $E_{1/2}$ ($\Delta E = E_{REO} - E_{RRO}$) (PEI *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2024). Um valor pequeno para ΔE é um indicativo de uma boa atividade bifuncional do catalisador. Assim, a atividade bifuncional do catalisador Otmz foi avaliada para as reações de redução (RRO) e de evolução (REO) e comparada com a do catalisador comercial Pt/Vulcan XC-72 (Figura 30).

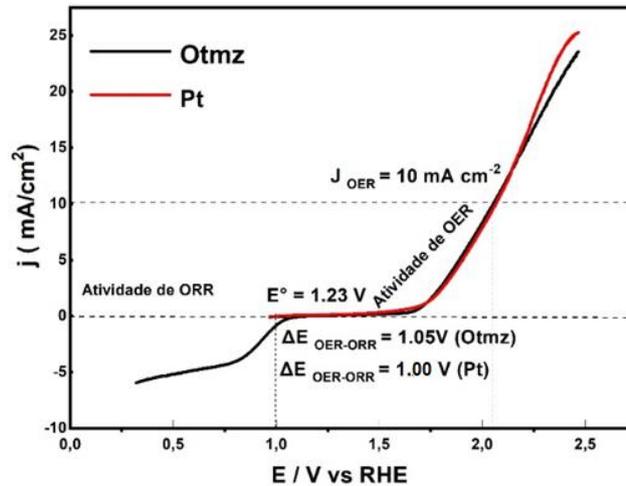


Figura 30 – Comparação da atividade bifuncional do catalisador Otmz (linha preta) com a do catalisador comercial Pt/Vulcan XC-72, para a RRO e REO em soluções KOH 0,1 mol L⁻¹.

Os resultados apresentados na Figura 19 indicaram valores de ΔE da ordem de 1,05 e 1,00 V para os catalisadores Otmz e Pt/Vulcan XC-72, respectivamente, evidenciando que o catalisador Otmz apresenta propriedades catalíticas bifuncionais quando comparado ao catalisador à base de Pt de uso comercial, devido principalmente à estrutura e morfologia do material sintetizado de forma otimizada.

A Tabela 9 exibe um comparativo da atividade eletrocatalítica bifuncional do catalisador Otmz com a atividade de alguns catalisadores reportados na literatura. Vale ressaltar que o catalisador otimizado (Otmz) rGO-N, sintetizado neste trabalho, mesmo sendo isento de metal, apresenta um desempenho bifuncional superior a alguns catalisadores dopados com metal reportados na literatura.

Tabela 9 – Comparativo da atividade eletrocatalítica bifuncional do catalisador Otmz com a de alguns catalisadores reportados na literatura.

Catalisador	$\Delta E = E_{\text{REO}} - E_{\text{RRO}} \text{ (V)}$	Ref.
Otmz	1,05	(Este trabalho, 2025)
CoO@N-rGONR	0,81	(LIU <i>et al.</i> , 2024).
N-rGO-Ni/Ag	1,23	(ARIF <i>et al.</i> , 2022)
N-rGO-Ni/Co	1,12	(ARIF <i>et al.</i> , 2022)
NiCo ₂ S ₄ @N/S-rGO	0,94	(SUN <i>et al.</i> , 2018)

5. CONCLUSÃO

Os resultados apresentados neste trabalho demonstraram que a síntese de catalisadores bifuncionais para RRO e REO isentos de metal, dopado com nitrogênio (1,10 fenantrolina) e utilizando um planejamento fatorial para otimizar o catalisador, evidenciou notável desempenho em meio alcalino. O catalisador otimizado exibiu uma densidade de corrente e potenciais de meia-onda mais altos que suas contrapartes não otimizadas. Também apresentou um aumento notável no teor de nitrogênio grafitico, intimamente ligado às suas propriedades eletrocatalíticas aprimoradas.

A precisão no ajuste das propriedades do catalisador otimizado fez com que este apresentasse propriedades catalíticas aproximadas as do catalisador comercial Pt/C, posicionando-o como um candidato promissor para a sustentabilidade de tecnologias de conversão de energia com boa relação custo-benefício. Além disso, as caracterizações morfológicas e físico-químicas sugerem que a dopagem de nitrogênio ocasionou mudanças estruturais e composicionais que contribuíram para um maior desempenho catalítico bifuncional do catalisador frente a RRO e REO. Ao fornecer uma compreensão abrangente desses fatores, a pesquisa avança no campo de catalisadores baseados em grafeno para ORR e REO, descrevendo uma estratégia de abordagem para o desenvolvimento de eletrocatalisadores de alto desempenho para células a combustível, sendo uma alternativa viável para a substituição dos catalisadores a base de metal, evidenciando uma sinergia entre o nitrogênio e o óxido de grafeno reduzido.

REFERÊNCIAS

ARIF, M.; BILAL, S.; SHAH, A. u. H. A. Fabrication and Integration of Functionalized N-rGO-Ni/Ag and N-rGO-Ni/Co Nanocomposites as Synergistic Oxygen Electrocatalysts in Fuel Cells. *Nanomaterials*, v. 12, n. 4, p. 585, 2022.

ALEKSANDRZAK, M.; KUKULKA, W.; MIJOWSKA, E. Graphitic carbon nitride/graphene oxide/reduced graphene oxide nanocomposites for photoluminescence and photocatalysis. *Appl. Surf. Sci.*, 398, 56–62, 2017.

ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chemical Reviews*, 110, 1, 132-145, 2010.

ALVAREZ, G. E.; MARCOVECCHIO, M. G.; AGUIRRE, P. A. Optimization of the integration among traditional fossil fuels, clean energies, renewable sources, and energy

storages: an MILP model for the coupled electric power, hydraulic, and natural gas systems. **Computers & Industrial Engineering**, n. 139, p. 106141, 2020.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons: New York, 2001.

BENCINI, A.; LIPPOLIS, V. 1,10-Phenanthroline: A versatile building block for the construction of ligands for various purposes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 17–18, p. 2096–2180, 2010.

BHARDWAJ, S.; KAPSE, S.; DAN, S.; THAPA, R.; DEY, R. S. Elucidating the oxygen reduction reaction kinetics on defect engineered nanocarbon electrocatalyst: interplay between the N-dopant and defect sites. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 11, n. 32, p. 17045-17055, 2023.

BACKMAN-BLANCO, G.; VALDÉS, H.; RAMÍREZ-APAN, M. T.; CANO-SANCHEZ, P.; HERNANDEZ-ORTEGA, S.; ORJUELA, A. L.; ALÍ-TORRES, J.; FLORES-GASPAR A.; REYES-MARTÍNEZ, R.; MORALES-MORALES, D. Synthesis of Pt(II) complexes of the type [Pt(1,10-phenanthroline)(SArF_n)₂] (SArF_n = SC₆H₃-3,4-F₂; SC₆F₄-4-H; SC₆F₅). Preliminary evaluation of their *in vitro* anticancer activity. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 211, 111206, 2020.

BUTOI, B.; GROZA, A.; DINCA, P.; BALAN, A.; BARNA, V. Morphological and structural analysis of polyaniline and poly (o-anisidine) layers generated in a DC glow discharge plasma by using an oblique angle electrode deposition configuration. **Polymers**, v. 9, n. 12, p. 732, 2017.

CALDERAZZO, F.; MARCHETTI, F.; PAMPALONI, G.; PASSARELLI, V. Co-ordination properties of 1, 10-phenanthroline-5, 6-dione towards group 4 and 5 metals in low and high oxidation states. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 24, p. 4389-4396, 1999.

CAO, R.; THAPA, R.; KIM, H.; XU, X.; KIM, M. G.; LI, Q.; NOEJUNG, P.; LIU, M.; CHO, J. Promotion of oxygen reduction by a bio-inspired tethered iron phthalocyanine carbon nanotube-based catalyst. **Nature Communications**, 4, 2076, 2013.

CHOI, E.-Y.; LEE, D.; KIM, J.; KIM, C.-K.; KANG, E. Enhanced electrocatalytic activity of N-doped nano-onion/gold nanorod nanocomposites for the oxygen reduction reaction. **Electrochimica Acta**, v. 405, p. 139816, 2022.

DAI, L.; XUE, Y.; QU, L.; CHOI, H.-J.; BAEK, J.-B. Metal-Free Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 11, p. 4823–4892, 2015.

EBHOTA, W. S.; JEN, T.-C. Fossil Fuels Environmental Challenges and the Role of Solar Photovoltaic Technology Advances in Fast Tracking Hybrid Renewable Energy System. **Int. J. of Precis. Eng. and Manuf.-Green Tech.**, v. 7, p. 97–117, 2020.

EFTEKHARI, A. Tuning the electrocatalysts for oxygen evolution reaction. **Materials Today Energy**, v. 5, p. 37–57, 2017.

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 Chemistry Education**, v. 95, p. 197–206, 2018.

- EL-SUKKARY, M. M. A.; SYED, N. A.; AIAD, I.; EL-AZAB, W. I. M. Synthesis and Characterization of some Alkyl Polyglycosides Surfactants. **J. of Surfactants and Detergents**, 11, 2, 129-137, 2008.
- FANG, W.; WANG, J.; HU, Y.; CUI, X.; ZHU, R.; ZHANG, Y.; LI, Z. Metal-organic framework derived Fe-Co-CN/reduced graphene oxide for efficient HER and OER. **Electrochimica Acta**, v. 365, p. 137384, 2021.
- FERNANDES, D. M.; GHICA, M. E.; CAVALEIRO, A. M.V.; BRETT, C. M.A. Electrochemical impedance study of self-assembled layer-by-layer iron-silicotungstate/poly(ethylenimine) modified electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 7940-7945, 2011.
- GAYATHRI, S. B.; KAMARAJ, P.; ARTHANAREESWARI, M. Multi-Walled Carbon Nanotubes based Purine Electrodes for Electrochemical Detection of Benzene and its Derivatives using Differential Pulse Voltammetry. **International Journal of Multidisciplinary and Current Research**, v. 2, p. 211-217, 2014.
- GONG, K.; DU, F.; XIA, Z.; DURSTOCK, M.; DAI, L. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. **Science**, v. 323, n. 5915, p. 760-764, 2009.
- HSIEH, Y.-C.; SENANAYAKE, S. D.; ZHANG, Y.; XU, W.; POLYANSKY, D. E. Effect of chloride anions on the synthesis and enhanced catalytic activity of silver nanocoral electrodes for CO₂ electroreduction. **Acs Catalysis**, v. 5, n. 9, p. 5349-5356, 2015.
- HUMMERS JR, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958.
- IQBAL, M. Z.; SIDDIQUE, S.; KHAN, A.; HAIDER, S. S.; KHALID, M. Recent developments in graphene based novel structures for efficient and durable fuel cells. **Materials Research Bulletin**, v. 122, p. 110674, 2020.
- JIA, H. L.; ZHAO, J.; GU, L.; PENG, Z. J.; BAO, Z. L.; SUN, X. L.; GUAN, M. Y. Highly active Co-N-doped graphene as an efficient bifunctional electrocatalyst (ORR/HER) for flexible all-solid-state zinc-air batteries. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 4, n. 12, p. 6165-6173, 2020.
- JIAO, Y.; ZHENG, Y.; JARONIEC, M.; QIAO, S. Z. Origin of the Electrocatalytic Oxygen Reduction Activity of Graphene-Based Catalysts: A Roadmap to Achieve the Best Performance. **Journal of American Chemical Society**, v. 136, n. 11, p. 4394-4403, 2014.
- KAPLANA, B. Y.; HAGHMORADI N.; BIÇER, E. MERINO, C.; GÜRSEL, S. A. High performance electrocatalysts supported on graphene based hybrids for polymer electrolyte membrane fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 52, p. 23221-2323027, 2018.
- KAYED, K. Effect of nitrogen plasma afterglow on the (1000–1800) cm⁻¹ band in FT-IR spectra of amorphous carbon nitride thin films. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 190, 253-258, 2018.
- KOTTAKKAT, T.; BRON, M. One-Pot Synthesis of Cobalt-Incorporated Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxide as an Oxygen Reduction Reaction Catalyst in Alkaline Medium. **ChemElectroChem**, v. 1, n. 12, p. 2163-2171, 2014.

KULKARNI, A.; SIAHROSTAMI, S.; PATEL, A.; NØRSKOV, J. K. Understanding catalytic activity trends in the oxygen reduction reaction. **Chemical reviews**, v. 118, n. 5, p. 2302-2312, 2018.

KOUTECKY, J.; LEVICH, V. G. The use of a rotating disk electrode in the studies of electrochemical kinetics and electrolytic processes. **Zhurnal Fizicheskoi Khimii**, n. 32, p. 1565–1575, 1958.

LI, M.; LIU, Z.; WANG, F.; XUAN, J. The influence of the type of N-doping on the performance of bifunctional N-doped ordered mesoporous carbon electrocatalysts in oxygen reduction and evolution reaction. **Journal of energy chemistry**, v. 26, n. 3, p. 422-427, 2017.

LIANG, Q.; BROCKS, G.; BIEBERLE-HÜTTER, A. Oxygen evolution reaction (OER) mechanism under alkaline and acidic conditions. **Journal of Physics: Energy**, v. 3, n. 2, p. 026001, 2021.

LIU, G.; LI, X.; GANESAN, P.; POPOV, B. N. Studies of oxygen reduction reaction active sites and stability of nitrogen-modified carbon composite catalysts for PEM fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 8, p. 2853–2858, 2010.

LIU, Z. W.; WANG, F.; LI, M.; NI, Z.H. Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts. **RSC Advances**, n. 6, p. 37500 – 37505, 2016.

LIU, W.; RUI, K.; YE, X.; ZHENG, X.; ZHANG, Y.; WANG, M.; LU, Y. Nitrogen-Doped Graphene Oxide Nanoribbon Supported Cobalt Oxide Nanoparticles as High-Performance Bifunctional Catalysts for Zinc–Air Battery. **Advanced Energy and Sustainability Research**, v. 5, n. 8, p. 2400001, 2024.

MA, C.; FENG, J.; XIA, C.; DU, C.; CHEN, X.; PANG, B.; DONG, L. Theoretical insights into multi-metal atoms embedded nitrogen-doped graphene as efficient bifunctional catalysts for oxygen reduction and evolution reactions. **Applied Surface Science**, v. 605, p. 154714, 2022.

MA, N.; ZHANG, Y.; WANG, Y.; HUANG, C.; ZHAO, J.; LIANG, B.; FAN, J. Machine learning-assisted exploration of the intrinsic factors affecting the catalytic activity of ORR/OER bifunctional catalysts. **Applied Surface Science**, n. 628, p. 157225, 2023.

MACIAS, G. The Tafel Equation: A guide to Electrochemical Kinetics. **Macias Sensors**, 2023. Disponível em: <<https://maciassensors.com/the-tafel-equation/>>. Acesso em: 08 mai. 2025.

MAHMOOD, A.; XIE, N.; ZHAO, B.; ZHONG, L.; ZHANG, Y.; NIU, L. Optimizing Surface N-Doping of Fe-N-C Catalysts Derived from Fe/Melamine-Decorated Polyaniline for Oxygen Reduction Electrocatalysis. **Advanced Materials Interfaces**, v. 8, n. 13, p. 2100197, 2021.

MARTINS, D. A. et al. Copper (II) Complexes : Synthesis , Albumin Interaction, and Anti Trypanosoma cruzi Activity. **Bioinorganic Chemistry and Applications**, v. 2016, p. 1–11, 2016.

MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, B.; QUÍLEZ-BERMEJO, J.; CAZORLA-AMORÓS, D.; MORALLÓN, E. **Electrocatalysis with metal-free carbon-based catalysts**. In: Asiri *et al.* (Orgs). Carbon-Based Metal Free Catalysts: Preparation, Structural and Morphological Property and Application, Elsevier, p. 213-244, 2022.

MASA, J.; BATCHELOR-MCAULEY, C.; SCHUHMANN, W. COMPTON R. G. Koutecky-Levich analysis applied to nanoparticle modified rotating disk electrodes: Electrocatalysis or misinterpretation. **Nano Research**, n. 7, p. 71–78, 2014.

MATTER, P. H.; WANG, E.; MILLET, J.-M. M.; OZKAN, U. S. Characterization of the Iron Phase in CN_x-Based Oxygen Reduction Reaction Catalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 3, p. 1444–1450, 2007.

MATOS, C. P.; ALBINO M.; LOPES J.; VIANA A. S.; CÔRTE-REAL, L.; MENDES F.; PESSOA, J. C.; TOMAZ A. I.; REIS C. P.; GASPAR M. M.; CORREIA I. New iron(III) anti-cancer aminobisphenolate/phenanthroline complexes: Enhancing their therapeutic potential using nanoliposomes. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 623, p. 121925, 2022.

MORALES, D. M.; KAZAKOVA, M. A.; DIECKHÖFER, S.; SELYUTIN, A. G.; GOLUBTSOV, G. V.; SCHUHMANN, W.; MASA, J. Trimetallic Mn-Fe-Ni oxide nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes as high-performance bifunctional ORR/OER electrocatalyst in alkaline media. **Advanced Functional Materials**, v. 30, n. 6, p. 1905992, 2020.

NONG, H.N.; FALLING, L.J.; BERGMANN, A.; KLINGENHOF, M.; TRAN, H. P.; SPÖRI, C.; MOM, R.; TIMOSHENKO, J.; ZICHITTELLA, G.; KNOP-GERICKE, A.; PICCININ, S.; PÉREZ-RAMÍREZ, J.; CUENYA, B. R.; SCHLÖGL, R.; STRASSER, P.; TESCHNER, D.; JONES, T. E. Key role of chemistry versus bias in electrocatalytic oxygen evolution. **Nature**, n. 587, p. 408–413, 2020.

NORIKO, C. K.; RIE Y.; YOSHITAKA S.; KENJI N. **Inorganic Chemistry**. 3 ed., 51, 1640-1647, 2012.

NØRSKOV, J. K.; ROSSMEISL, J.; LOGADOTTIR, A.; LINDQVIST, L. R. K. J.; KITCHIN, J. R.; BLIGAARD, T.; JONSSON, H. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 46, p. 17886-17892, 2004.

OLIVEIRA, E. S. FERREIRA, R. M.; GARCIA, M. A. S.; TANAKA, A. A. Catalisador a base de fenantrolina e cobalto suportados em óxido de grafeno reduzido (rGO-Phen-Co) para reação de redução de oxigênio (RRO). In: Anais do Congresso Brasileiro Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia. **Anais...** Diamantina (MG) Online, 2022.

PALANISELVAM, T.; AIYAPPA, H. B.; KURUNGOT, S. An efficient oxygen reduction electrocatalyst from graphene by simultaneously generating pores and nitrogen doped active sites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 45, p. 23799-23805, 2012.

PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S.; VYVYAN, J.R. **Introdução à Espectroscopia**. 4 ed., Cengage Learning, p. 15-49. 2010.

POTTS, J. R., DREYER, C. W. BIELAWSKI, RUOFF, R. S. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*, 52, 1, 5-25, 2011.

PEI, C.; GU, Y.; LIU, Z.; YU, X.; FENG, L. Iron-nickel layered double hydroxide boosted by simple fluoridation with enhanced performance for electrochemical oxygen evolution reaction. **ChemSusChem**, v. 12, n. 16, p. 3849-3855, 2019.

PETREANU, I.; DRAGAN, M.; BADEA, S. L. Fuel Cells: Alternative Energy Sources for Stationary, Mobile and Automotive Applications. **Thermodynamics and Energy Engineering**, 2020. DOI: 10.5772/intechopen.93032.

QU, L.; LIU, Y.; BAEK, J.-B.; DAI, L. Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells. **ACS Nano**, v. 4, n. 3, p. 1321–1326, 2010.

QUÍLEZ-BERMEJO, J.; MORALLON, E.; CAZORLA-AMOROS, D. Metal-free heteroatom-doped carbon-based catalysts for ORR: A critical assessment about the role of heteroatoms. **Carbon**, v. 165, p. 434e454, 2020.

REN, C.; LI, H.; LI, R.; XU, S. WEI, D.; KANG, W.; WANG, L.; JIA, L.; YANGA, B.; LIU, J. Electrocatalytic study of a 1,10-phenanthroline–cobalt(II) metal complex catalyst supported on reduced graphene oxide towards oxygen reduction reaction. **RSC Advances**, v. 6, p. 33302–33307, 2016.

ROSSMEISL, J.; QU, Z. W.; ZHU, H.; KROES, G. J.; NØRSKOV, J. K. (). Electrolysis of water on oxide surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 607, n. 1-2, p. 83-89, 2007.

ROTETA, M.; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, R.; MEJUTO, M.; RUCANDIO, I. Preparation of graphene thin films for radioactive samples. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 109, p. 217-221, 2016.

SANTOS, J. R. N.; VIÉGAS, D. S. S.; ALVES, I. C. B.; RABELO, A. D.; COSTA, W. M.; MARQUES, E. P.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; MARQUES, A. L. B. Reduced Graphene Oxide-Supported Nickel(II)-Bis(1,10-Phenanthroline) Complex as a Highly Active Electrocatalyst for Ethanol Oxidation Reaction. **Electrocatalysis**, 10, 560–572, 2019.

SAIDI, W. A. Oxygen reduction electrocatalysis using N-doped graphene quantum-dots. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 23, p. 4160-4165, 2013.

SAMMES, P. G.; YAHIOGLU, G., 1, 10-Phenanthroline: a versatile ligand. *Chemical Society Reviews*, v. 23, n. 5, p. 327-334, 1994.

SANTOS, M. S.; BIANCHIN, J. N.; SPINELLI, A. Desenvolvimento de metodologia analítica baseada em eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de bismuto: Aplicação em águas de chuva de regiões de Santa Catarina. **Eclética Química**, v. 36, n. 2, p. 158- 181, 2011.

SIBUL, R.; KIBENA-PÖLDSEPP, E; RATSO, S.; KOOK, M.; SOUGRATI, M. T.; KÄÄRIK, M.; MERISALU, M.; ARUVÄLI, J.; PAISTE, P.; TRESHCHALOV, A.; LEIS, J.; KISAND, V.; SAMMELSELG, V.; HOLDCROFT, S.; JAOUEN, F.; TAMMEVESKI, K. Iron-and nitrogen-doped graphene-based catalysts for fuel cell applications. **Chem Electro Chem**, v. 7, n. 7, p. 1739-1747, 2020.

SILVA, L. P.; LOURENCAO, B. C.; FATIBELLO-FILHO, O. Determinação voltamétrica simultânea de besilato de anlodipino e hidrocortiazida em amostras de urina sintética utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro. **Química Nova**, v. 38, n. 6, p. 801-806, 2015.

STATSOFT, Inc. (2011) STATISTICA (Data Analysis Software System), Version 10. Disponível em: <http://www.statsoft.com>. Acesso em: 28 dez. 2023.

STOBINSKI, L.; LESIAK, B.; MALOLEPSZY, A.; MAZURKIEWICZ, M.; MIERZWA, B.; ZEMEK, J.; BIELOSHAPKA, I. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. **J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.**, 195, 145–154, 2014.

SUN, T.; WANG, J.; QIU, C.; LING, X.; TIAN, B.; CHEN, W.; CHENLIANG, S. B. N doped and defect-rich nanocarbon material as a metal-free bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions. **Advanced Science**, n. 5, p. 1800036, 2018.

TAFEL, J. Julius Tafel. **Society, Journal of the Chemical**, v. 88, p. 668-76, 1905.

TANG, Y.; LEI, Y.; TONG, K.; YANG, T.; FU, T.; XIANG, Y.; GUO, C. Fe, N-doped graphene-wrapped carbon black nanoparticles as highly efficient catalyst towards oxygen reduction reaction. **Applied Surface Science**, n. 545, p. 148981, 2021.

VIDAL-BARREIRO, I.; SÁNCHEZ, P.; DE LUCAS-CONSUEGRA, A.; ROMERO, A. A New Doped Graphene-Based Catalyst for Hydrogen Evolution Reaction Under Low-Electrolyte Concentration and Biomass-Rich Environments. **Energy & Fuels**, v. 39, n. 9, p. 4515–4524, 2025.

WANG, H.-Y.; WENG, C.-C.; YUAN, Z.-Y. Insights into efficient transition metal-nitrogen/carbon oxygen reduction electrocatalysts. **Journal of Energy Chemistry**, n. 56, p. 470-485, 2021.

WANG, J.; ZHONG, H.; ESTUDILLO-WONG, L. A.; LI, H., ALONSO-VANTE, N., LI, D.; TANG, P.; FENG, Y. Synthesis and electrocatalytic performance of N-doped graphene embedded with Co/CoO nanoparticles towards oxygen evolution and reduction reactions. **Catalysis Communications**, 164, 106428, 2022.

WANG, J.; ZHONG, H.; ESTUDILLO-WONG, L. A.; LI, H., ALONSO-VANTE, N., LI, D.; TANG, P.; FENG, Y. Synthesis and electrocatalytic performance of N-doped graphene embedded with Co/CoO nanoparticles towards oxygen evolution and reduction reactions. **Catalysis Communications**, n. 164, p. 106428, 2022.

WANG, M.; DU, X.; ZHANG, M.; SU, K.; LI, Z. From S-rich polyphenylene sulfide to honeycomb-like porous carbon with ultrahigh specific surface area as bifunctional electrocatalysts for rechargeable Zn-air batteries. **Carbon**, n. 198, p. 264-274, 2022.

WANG, P.; YU, Y.; YAN, Y.; QIN, B.; YE, Z.; ZHONG, W.; ZHENG, X. N plasma assisted Fe doped NiCo nanosheet arrays for alkaline electrocatalytic oxygen evolution. **Journal of Alloys and Compounds**, n. 941, p. 168954, 2023.

WANG, W.-T.; BATOOL, N.; ZHANG, T.-H.; LIU, J.; HAN, X.-F.; TIAN, J.-H.; YANG, R. When MOFs Meet MXenes: Superior ORR Performance in Both Alkaline and Acid Solutions. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 14, p. 4569–4576, 2020.

WANG, Y.; DIAZ, D. F. R.; CHEN, K. S.; WANG, Z.; ADROHER, X. C. Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells – A review. **Materials Today**, v. 32, p. 178-203, 2019.

XIANG, Y.; XU, C.; FU, T.; TANG, Y.; LI, G.; XIONG, Z.; SI, Y. Enhanced bifunctional catalytic performance of nitrogen-doped carbon composite to oxygen reduction and evolution

reactions with the regulation of graphene for rechargeable Zn-air batteries. **Applied Surface Science**, v. 575, p. 151730, 2022.

XIANG, Y.; YANG, T.; TONG, K.; FU, T.; TANG, Y.; LIU, F.; XIONG, Z.; SI, Y.; GUO, C. Constructing flexible and self-standing electrocatalyst for oxygen reduction reaction by in situ doping nitrogen atoms into carbon cloth. **Applied Surface Science**, v. 523, p. 146424, 2020.

XIE, X.; DU, L.; YAN, L.; SEHKYU, P.; QIU, Y.; SOKOLOWSKI, J.; WANG, W.; SHAO, Y. Oxygen evolution reaction in alkaline environment: material challenges and solutions. **Advanced Functional Materials**, v. 32, n. 21, p. 2110036, 2022.

XING, T.; ZHENG, Y.; LI, H. L.; COWIE, B. C. C.; GUNZELMANN, D.; QIAO, S.Z.; HUANG, S.; CHEN, Y. Observation of Active Sites for Oxygen Reduction Reaction on Nitrogen-Doped Multilayer Graphene. **ACS Nano**, v. 8, p. 6856-6862, 2014.

XU, H.; YANG, J.; GE, R.; ZHANG, J.; LI, Y.; ZHU, M.; LI, W. Carbon-based bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and oxygen evolution reactions: Optimization strategies and mechanistic analysis. **Journal of Energy Chemistry**, v. 71, p. 234-265, 2022.

ZHANG, J.; ZHANG, G.; JIN, S.; ZHOU, Y.; JI, Q.; LAN, H.; QU, J. Graphitic N in nitrogen-doped carbon promotes hydrogen peroxide synthesis from electrocatalytic oxygen reduction. **Carbon**, v. 163, p. 154-161, 2020.

ZHAO, S.; WANG, D. W.; AMAL, R.; DAI, L. Carbon-based metal-free catalysts for key reactions involved in energy conversion and storage. **Advanced Materials**, v. 31, n. 9, p. 1801526, 2019.

YAN, G.; WANG, Y.; ZHANG, Z.; DONG, Y.; WANG, J.; CARLOS, C.; ZHANG, P.; CAO, Z.; MAO, Y.; WANG, X. Nanoparticle-Decorated Ultrathin La₂O₃ Nanosheets as an Efficient Electrocatalysis for Oxygen Evolution Reactions. **Nano-micro letters**, v. 12, p. 1-12, 2020.

YEAGER, E. Electrocatalysts for O₂ reduction. **Electrochimica Acta**, v. 29, n. 11, p. 1527-1537, 1984.