



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE ENERGIAS ALTERNATIVAS E RENOVÁVEIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS



RAYSE MACHADO FERREIRA

DESEMPENHO DE METAIS DE TRANSIÇÃO SUPORTADOS EM GRAFENO  
REDUZIDO COMO CATALISADORES PARA APLICAÇÃO EM CÁTODOS DE  
CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

JOÃO PESSOA – PB

2024

PPGER / MESTRADO ACADÊMICO / N°

RAYSE MACHADO FERREIRA

DESEMPENHO DE METAIS DE TRANSIÇÃO SUPORTADOS EM GRAFENO  
REDUZIDO COMO CATALISADORES PARA APLICAÇÃO EM CÁTODOS DE  
CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Paraíba como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, área de concentração em materiais aplicados às energias renováveis, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador(a)

Dr(a). Flávia de Medeiros Aquino

Co-orientador (a)

Dr. Marco Aurélio Süller Garcia

JOÃO PESSOA - PB  
2024

**Catálogo na publicação Seção  
de Catalogação e Classificação**

F383d Ferreira, Rayse Machado.

Desempenho de metais de transição suportados em grafeno reduzido como catalisadores para aplicação em cátodos de células a combustível / Rayse Machado Ferreira. - João Pessoa, 2024.  
80 f. : il.

Orientação: Flávia de Medeiros Aquino. Coorientação: Marco Aurélio Suller Garcia. Dissertação (Mestrado) - UFPB/CEAR.

1. Energias renováveis. 2. Células a combustível. 3. Catalisadores. 4. Grafeno reduzido. 5. Metais de transição. I. Aquino, Flávia de Medeiros. II. Garcia, Marco Aurélio Suller. III. Título.

UF

CDU

RAYSE MACHADO FERREIRA

DESEMPENHO DE METAIS DE TRANSIÇÃO SUPORTADOS EM GRAFENO  
REDUZIDO COMO CATALISADORES PARA APLICAÇÃO EM CÁTODOS DE  
CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Paraíba como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, área de concentração em materiais aplicados às energias renováveis, para a obtenção do título de Mestre.

SITUAÇÃO APROVADA em 27 de fevereiro de 2024.

Prof.(a) Dr.(a) Flávia de Medeiros Aquino	UFPB
Prof.(a) Dr.(a) Marco Aurélio Suller Garcia	UFMA
Prof.(a) Dr.(a) Kelly Cristiane Gomes da Silva	UFPB
Prof.(a) Dr.(a) Joelda Dantas	UFPB
Prof.(a) Dr.(a) Roberto Batista de Lima	UFMA

Orientador(a)

Dr(a). Flávia de Medeiros Aquino

Co-orientador (a)

Dr. Marco Aurélio Suller Garcia

JOÃO PESSOA – PB

2024

## ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

ATA nº 113 da Sessão de Defesa Dissertação do Mestrado Acadêmico do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, Universidade Federal da Paraíba.

Ao vigésimo sétimo dia do mês de fevereiro de dois mil e vinte e quatro foi instalada a Banca de Defesa de Dissertação do Mestrado Acadêmico do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas de forma ONLINE, as 14h00, via Google Meet (<https://meet.google.com/avr-qghu-roa>) a que se submeteu a defesa pública de **RAYSE MACHADO FERREIRA**, matrícula **20221004260**, com o título “**DESEMPENHO DE METAIS DE TRANSIÇÃO SUPORTADOS EM GRAFENO REDUZIDO COMO CATALISADORES PARA APLICAÇÃO EM CÁTODOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**”. A Comissão

Examinadora esteve constituída pelos professores: FLÁVIA DE MEDEIROS AQUINO (UFPB), MARCO AURÉLIO SULLER GARCIA (UFMA), JOELDA DANTAS (UFPB), KELLY CRISTIANE GOMES DA SILVA (UFPB) e ROBERTO BATISTA

DE LIMA (UFMA). Concluídos os trabalhos de apresentação e arguição, o(a) candidato(a) foi **APROVADA** pela Comissão Examinadora. E, para constar, foi lavrada a presente ata, assinada pelos membros da Comissão.

Observações: A aluna fará as observações pertinentes sugeridas pela banca examinadora e entregará no prazo previsto com as correções.

Membros da Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente  
 FLAVIA DE MEDEIROS AQUINO  
Data: 27/02/2024 16:29:33-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof.<sup>a</sup> Dr.(a) FLÁVIA DE MEDEIROS AQUINO**  
**Orientador(a)**

Documento assinado digitalmente  
 MARCO AURELIO SULLER GARCIA  
Data: 29/02/2024 07:16:34-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. MARCO AURÉLIO SULLER GARCIA**  
**Coorientador(a)**

Documento assinado digitalmente  
 JOELDA DANTAS  
Data: 29/02/2024 09:53:30-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof.(a) Dr.(a). JOELDA DANTAS**  
**Examinador(a) Interno(a)**

Documento assinado digitalmente  
 KELLY CRISTIANE GOMES DA SILVA  
Data: 28/02/2024 18:59:11-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof.(a) Dr.(a). KELLY  
CRISTIANE GOMES DA SILVA  
Examinador(a) Interno(a)**

Documento assinado digitalmente  
 ROBERTO BATISTA DE LIMA  
Data: 28/02/2024 14:13:32-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. ROBERTO BATISTA  
DE LIMA  
Examinador(a) Externo**

## RESUMO

A crescente demanda global por energia utilizando combustíveis poluentes e não renováveis têm resultado no esgotamento de recursos naturais. O desenvolvimento de fontes renováveis e sustentáveis de energia é fundamental para reduzir os problemas da poluição. A célula a combustível tem atraído um crescente interesse como fonte de energia limpa para diversos dispositivos. Entretanto, a sua produção ainda envolve a utilização de metais nobres, que elevam o custo final de produção, tornando-a menos acessível no mercado. O desenvolvimento de catalisadores alternativos com elevada atividade eletrocatalítica para reação de redução de oxigênio, reação que ocorre em cátodos de célula a combustível, tornou-se essencial devido à necessidade de redução do custo de produção. Utilizando materiais de baixo custo como pó de grafite como matéria prima, sais de Mn e Ru foi possível projetar métodos de síntese controlados e simplificados. A síntese de redução do grafeno (rGO) foi realizada pelo método de síntese química, em meio ácido, enquanto que a síntese de MnO<sub>2</sub>-Ru foi realizada através do método hidrotermal. Os materiais sintetizados rGO, MnO<sub>2</sub> e compósito MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO foram investigados por caracterizações físico-química e eletroquímicas, sobre os quais, foi possível confirmar suas respectivas composições químicas, morfologias e atividade eletrocatalítica para RRO. Estudos eletroquímicos comparativos entre esses materiais (rGO, MnO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>-Ru e MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO) foram conduzidos para investigar a performance eletroquímica de cada um para RRO e avaliar o rGO como suporte catalítico para o eletrocatalisador MnO<sub>2</sub>-Ru. Estudos preliminares de voltametria cíclica mostraram que o rGO apresentou boa performance eletrocatalítica frente à RRO em comparação ao carbono vítreo em meio alcalino, exibindo melhor transferência de elétrons, visto que, possui o potencial inicial mais positivo de -0.144 V e corrente limite de difusão de -0.0382 mA. Curvas de polarização obtidas por eletrodo de disco rotatório demonstraram que o MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO possui atividade para RRO superior do que rGO, MnO<sub>2</sub> e MnO<sub>2</sub>-Ru individualmente, com potencial inicial de redução mais positivo (- 0.054 V) e potencial de meia onda de - 0.173 V. Notavelmente, MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO promoveu a transferência de quatro elétrons por molécula de O<sub>2</sub>. Além disso, a elevada estabilidade e excelente tolerância ao metanol do MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO em comparação ao Pt/C 20 wt% comercial indicaram sua adequação e aplicabilidade para cátodos de células a combustível, mantendo aproximadamente 70% de sua corrente inicial após 8000 s. Estes resultados sugerem que o rGO apresentou performance apropriada para ser utilizado como suporte de eletrocatalisadores de metais de transição, uma vez que, o compósito MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO apresentou atividade eletrocatalítica superior aos demais materiais analisados individualmente.

Palavras-chave: Células a combustível; catalisadores; grafeno reduzido; metais de transição.

## ABSTRACT

The growing global demand for energy using polluting and non-renewable fuels has resulted in the depletion of natural resources. The development of renewable and sustainable sources of energy is essential to reduce pollution problems. The fuel cell has attracted increasing interest as a source of clean energy for many devices. However, its production still involves the use of noble metals, which increase the final cost of production, making it less accessible in the market. The development of alternative catalysts with high electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction, a reaction that occurs in fuel cell cathodes, has become essential due to the need to reduce production costs. Using low-cost materials such as graphite powder as raw material, Mn and Ru salts, it was possible to design controlled and simplified property methods. The synthesis of graphene reduction (rGO) was carried out using the chemical synthesis method, in an acidic medium, while the synthesis of MnO<sub>2</sub>-Ru was carried out using the hydrothermal method. The synthesized materials rGO, MnO<sub>2</sub> and MnO<sub>2</sub>-Ru composite were investigated by physicochemical and electrochemical characterizations, on which it was possible to confirm their respective chemical compositions, morphologies and electrocatalytic activity for ORR. Comparative electrochemical studies between these materials (rGO, MnO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>-Ru and MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO) were continued to investigate the electrochemical performance of each for ORR and evaluate rGO as a catalytic support for the MnO<sub>2</sub>-Ru electrocatalyst. Preliminary cyclic voltammetry studies demonstrated that rGO presented good electrocatalytic performance against ORR in comparison to glassy carbon in alkaline medium, exhibiting better electron transfer, given that it has a more positive onset potential of -0.144 V and limiting diffusion current of -0.0382 mA. Polarization curves obtained through the rotating disk electrode demonstrated that MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO exhibited higher ORR activity than rGO, MnO<sub>2</sub>, and MnO<sub>2</sub>-Ru individually, with a more positive initial reduction potential (-0.054 V) and half-wave potential of -0.173 V. Notably, MnO<sub>2</sub>-Ru/A rGO promotes the transfer of four electrons per O<sub>2</sub> molecule. Furthermore, the high stability and excellent methanol tolerance of MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO compared to commercial Pt/C 20 wt% indicated its suitability and applicability for fuel cell cathodes, maintaining approximately 70% of its initial current after 8000 s. These results suggest that rGO presented an appreciated performance to be used as a support for transition metal electrocatalysts, since the MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO composite presented superior electrocatalytic activity than other materials applied alone.

Keywords: Fuel cells; catalysts; reduced graphene; transition metals.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Diagrama de uma PEMFC, utilizando  $O_2$  como agente oxidante e  $H_2$  como combustível. Criado pela autora através do Powerpoint (2024). 15
- Figura 2:** Diagrama de uma DAFC, utilizando  $O_2$  como agente oxidante e  $CH_3OH$  como combustível. Criado pela autora através do Powerpoint (2024). 16
- Figura 3:** Mecanismos para reação de redução de oxigênio via 2 e 4 elétrons. Criado pela autora através do Biorender (2024). 18
- Figura 4:** Ilustração esquemática para síntese do óxido de grafeno através do pó de grafite. Criado pela autora através do Biorender (2024). 36
- Figura 5:** Preparo do pó de grafite para obtenção do GO. 1) Dispersão do pó de grafite em  $H_2SO_4$  conc.; 2) adição do agente oxidante  $KMnO_4$ ; 3) controle de temperatura (entre 0 e 6 °C); 4) período de oxidação do pó de grafite por 3h a 30 °C; 5) adição de água destilada e  $H_2O_2$  30%; 6) suspensão de coloração marrom de óxido de grafeno; 7) decantação durante a noite ( $\approx 12$  h); 8) separação sólido-líquido. Imagens registradas pela autora (2022). 37
- Figura 6:** Ilustração esquemática da síntese do GO para obtenção do rGO. Criado pela autora através do Biorender (2024). 38
- Figura 7:** Preparo do rGO através do GO previamente sintetizado. 1) GO esfoliado em banho ultrassônico por 1 h; 2) adição de glicose e ácido ascórbico a uma suspensão de GO com 250 mL de água destilada; 3) agitação por 2h; 4) mudança de aspecto e coloração da suspensão, de marrom para preto; 5) filtração à vácuo; 6) rGO em um cadinho de porcelana; 7) rGO após tratamento térmico. Imagens registradas pela autora (2022). 39
- Figura 8:** Representação da célula eletroquímica composta por eletrodo auxiliar de platina (preto), eletrodo de trabalho de carbono vítreo (vermelho) e eletrodo de referência  $Ag/AgCl$  (azul). Imagens registradas pela autora (2022). 41
- Figura 9:** Padrões de difração de raios X da amostra sintetizada de rGO e amostra comparativa de grafite. 42
- Figura 10:** A) Espectro UV-vis da amostra rGO. B) Diagrama de Tauc para a amostra rGO. Dados extraídos da Figura 10. 43
- Figura 11:** Análise termogravimétrica da amostra rGO. 45
- Figura 12:** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de carbono vítreo (a) e rGO (b) registrados em solução  $KOH$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  na ausência e presença de  $O_{2(g)}$ , a uma velocidade de varredura do potencial de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . 46
- Figura 13:** (A) imagem STEM de baixa ampliação e (B) alta ampliação e (C, D) imagens HRTEM de nanofios de  $MnO_2$  decorados com Ru NPs. O espaçamento de rede de  $0.29 \text{ nm}$  do nanofio corresponde ao plano (001) do  $\beta$ - $MnO_2$  e  $0.23 \text{ nm}$  corresponde ao plano (100) do Ru. 60
- Figura 14:** (A) Imagem STEM de campo claro e mapeamento elementar por EDS de (B) Mn (azul), (C) O (verde) e (D) Ru (roxo) do eletrocatalisador preparado  $MnO_2$ -Ru. 61
- Figura 15:** Espectros XPS de alta resolução Mn 2p de A) nanofios de  $MnO_2$  e B) eletrocatalisador  $MnO_2$ -Ru. C) Espectros C 1s e Ru 3d e D) Espectro Ru 3p do mesmo material. 62
- Figura 16:** Voltamograma cíclico do CV (GCE) liso e CV modificado com o eletrocatalisador  $MnO_2$ -Ru, registrado em solução de  $KOH$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  a uma 64

velocidade de varredura do potencial de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . A saturação da solução com  $\text{N}_{2(\text{g})}$  e  $\text{O}_{2(\text{g})}$  está indicada no gráfico.

**Figura 17:** A) Curvas de polarização registradas com diferentes razões de  $\text{MnO}_2\text{-Ru}$  e rGO a  $1600 \text{ rpm}$ ,  $10 \text{ mV s}^{-1}$  e solução de  $\text{KOH } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com  $\text{O}_{2(\text{g})}$ . B) Gráficos K-L correspondentes para os eletrocatalisadores usados em A). 65

**Figura 18:** Curvas de polarização registradas em diferentes velocidades de rotação do eletrodo para redução de  $\text{O}_2$  sobre eletrocatalisadores A)  $\text{MnO}_2\text{-Ru}$  e B)  $\text{MnO}_2\text{-Ru/rGO (8:2)}$ . C) e D) Gráficos K-L correspondentes para os eletrocatalisadores  $\text{MnO}_2\text{-Ru}$  e  $\text{MnO}_2\text{-Ru/rGO (8:2)}$ , respectivamente. Condições:  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\text{KOH } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , solução saturada com  $\text{O}_{2(\text{g})}$ . 68

**Figura 19:** A) Curvas de polarização para RRO sobre materiais rGO,  $\text{MnO}_2\text{-Ru}$ ,  $\text{MnO}_2\text{-Ru/rGO (8:2)}$  e  $\text{Pt/C } 20 \text{ wt\%}$ . Condições:  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\text{KOH } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  solução saturada com  $\text{O}_{2(\text{g})}$ . B) Gráficos K-L correspondentes. 69

**Figura 20:** A) Gráficos de Tafel para RRO sobre eletrocatalisadores rGO,  $\text{MnO}_2\text{-Ru}$ ,  $\text{MnO}_2\text{-Ru/rGO (8:2)}$  e  $\text{Pt/C } 20 \text{ wt\%}$ , em solução de  $\text{KOH } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , saturada com  $\text{O}_{2(\text{g})}$ . B) Regiões lineares das curvas Tafel extraídas da Figura 8A. Dados extraídos das curvas de polarização a  $1600 \text{ rpm}$  da Figura 7A. 71

**Figura 21:** A) Estudo do efeito crossover por cronoamperometria para RRO dos eletrodos  $\text{MnO}_2\text{Ru/rGO (8:2)}$  e  $\text{Pt/C } 20 \text{ wt\%}$  após adição de metanol  $1 \text{ mol L}^{-1}$  após  $200 \text{ s}$  em solução  $\text{KOH } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , saturada com  $\text{O}_{2(\text{g})}$  a  $-0.3 \text{ V}$ . B) Estudo de durabilidade por cronoamperometria para RRO dos eletrodos  $\text{MnO}_2\text{Ru/rGO (8:2)}$  e  $\text{Pt/C } 20 \text{ wt\%}$  a  $-0.3 \text{ V}$  em solução  $\text{KOH } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , saturada com  $\text{O}_{2(\text{g})}$ . 72

**Figura 22:** Gráfico de Nyquist em um potencial de circuito aberto para os eletrodos rGO,  $\text{MnO}_2\text{-Ru}$ ,  $\text{MnO}_2\text{-Ru/rGO (8:2)}$  e  $\text{Pt/C } 20 \text{ wt\%}$ . Gráfico de Nyquist inserido representando a região de alta frequência. 74

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1:** Energia de band gap da amostra de rGO em comparação com amostras encontradas na literatura de referênica. 44
- Tabela 2:** Desempenho da atividade eletrocatalítica para RRO do catalisador rGO em comparação com valores de referênica. Resultados obtidos a partir de curvas de voltametria cíclica, sob KOH 0.1 mol L<sup>-1</sup>, a 50 mV s<sup>-1</sup> versus Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>, saturado com O<sub>2</sub>. 47
- Tabela 3:** Desempenho eletroquímico para a RRO dos nanofios de MnO<sub>2</sub>, rGO, MnO<sub>2</sub>-Ru e MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO em diferentes proporções. Resultados obtidos a partir de curvas VL a 1600 rpm, eletrólito suporte de KOH 0.1 mol L<sup>-1</sup> saturado com O<sub>2(g)</sub>. 65

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- Ag|AgCl|KCl<sub>sat</sub> – Eletrodo de referência de prata/cloreto de prata
- CTAB – Brometo de cetil trimetil amônio
- DAFC – Célula a combustível de álcool direto (do inglês, *Direct Alcohol Fuel Cell*)
- DMFC – Célula a combustível de metanol direto (do inglês, *Direct Methanol Fuel Cell*)
- EDR – Eletrodo de disco rotatório
- GNS – Nanofolhas de grafeno (do inglês, *Graphene nanosheets*)
- GO – Óxido de grafeno (do inglês, *Graphene oxide*)
- PEMFC – Célula a combustível de eletrólito polimérico (do inglês, *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*)
- rGO – Óxido de grafeno reduzido (do inglês, *Reduced graphene oxide*)
- REO – Reação de evolução de oxigênio
- RRO – Reação de redução de oxigênio
- RHE – Eletrodo de hidrogênio reversível
- DRX – Difração de raios X
- TGA – Análise Termogravimétrica (do inglês, *Thermogravimetric Analysis*)
- UV-vis – Espectroscopia no ultravioleta/visível

## SUMÁRIO

<b>PREFÁCIO .....</b>	<b>12</b>
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>1.1 Introdução geral .....</b>	<b>13</b>
<b>1.2 Funcionamento de uma célula a combustível .....</b>	<b>14</b>
<b>1.3 Reação de redução de oxigênio em meio alcalino .....</b>	<b>16</b>
<b>1.4 Metais de transição utilizados como catalisadores de reação de redução de oxigênio... ..</b>	<b>18</b>
<b>1.5 Técnicas de caracterização eletroquímica de superfícies ativas.....</b>	<b>20</b>
<b>1.5.1 Voltametria cíclica.....</b>	<b>20</b>
<b>1.5.2 Eletrodo de disco rotatório .....</b>	<b>20</b>
<b>1.5.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica .....</b>	<b>22</b>
<b>1.5.4 Cronoamperometria.....</b>	<b>22</b>
<b>1.6 Técnicas de caracterização físico-química .....</b>	<b>22</b>
<b>1.6.1 Difração de raios X.....</b>	<b>23</b>
<b>1.6.2 Análise Termogravimétrica.....</b>	<b>23</b>
<b>1.6.3 Espectroscopia UV-vis .....</b>	<b>24</b>
<b>1.7 OBJETIVOS.....</b>	<b>24</b>
<b>1.7.1 Objetivo geral .....</b>	<b>24</b>
<b>1.7.2 Objetivos específicos .....</b>	<b>25</b>
<b>1.8 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>25</b>
<b>CAPÍTULO 2. SÍNTESE DE GRAFENO REDUZIDO PARA PRODUÇÃO DE SUPORTES DE CATALISADORES DE REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO .</b>	<b>32</b>
<b>2.1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>32</b>
<b>2.1.1 Materiais à base de carbono como suportes de catalisadores de RRO.....</b>	<b>32</b>
<b>2.1.2 Metodologias de síntese de grafeno reduzido.....</b>	<b>33</b>
<b>2.2 OBJETIVOS.....</b>	<b>34</b>
<b>2.3 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>34</b>
<b>2.3.1 Materiais, produtos químicos e instrumentação.....</b>	<b>34</b>
<b>2.3.2 Síntese para produção do óxido de grafeno reduzido (rGO) .....</b>	<b>35</b>

2.3.3	Caracterizações físico-químicas .....	39
2.3.4	Medidas eletroquímicas .....	39
2.4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>41</b>
2.4.1	Caracterizações físico-químicas do grafeno reduzido.....	41
2.4.2	Caracterização eletroquímica do grafeno reduzido .....	45
2.5	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>47</b>
2.6	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>47</b>
	<b>CAPÍTULO 3. NANOFIOS DE MnO<sub>2</sub>-Ru SUPORTADOS EM rGO: UM EFICIENTE ELETROCATALISADOR PARA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO.....</b>	<b>52</b>
3.1	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>53</b>
3.2	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>55</b>
3.3	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>55</b>
3.3.1	Produtos químicos e reagentes .....	55
3.3.2	Sínteses do rGO e eletrocatalisador MnO <sub>2</sub> -Ru .....	55
3.3.3	Caracterizações dos materiais.....	56
3.3.4	Medidas eletroquímicas .....	57
3.4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>59</b>
3.4.1	Caracterizações físico-químicas do MnO <sub>2</sub> -Ru.....	59
3.4.2	Desempenho eletroquímico do MnO <sub>2</sub> -Ru para reação de redução de oxigênio.....	63
3.5	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>74</b>
3.6	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>75</b>
	<b>APÊNDICES .....</b>	<b>79</b>

## **PREFÁCIO**

Os esforços intensificados para combater o aquecimento global e a diminuição das reservas de combustíveis fósseis impulsionaram um compromisso global para um ambiente mais limpo e sustentável por meio de tecnologias provenientes de energia renovável. Paralelamente a isso, o mundo tem enfrentado a expansão da demanda energética, o que estimula o desenvolvimento de métodos eletroquímicos de produção e armazenamento de energia para atender às necessidades da rede consumidora (GUIDOLIN; ALPCAN, 2019). Neste cenário, as células a combustível estão surgindo como dispositivos de conversão de energia devido à conversão direta de energia química em energia elétrica, o que implica alta eficiência de conversão com menores impactos ambientais (AMINUDIN *et al.*, 2023).

Através destas motivações, esta dissertação buscou apresentar, através de capítulos, um sistema eletroquímico capaz de fornecer energia por meio de catalisadores de reação de redução de oxigênio (RRO) voltados para cátodos de células a combustível. Os capítulos foram divididos em quatro partes, em que, inicialmente foi abordada a importância das energias renováveis no cenário atual e da comunidade científica diante da necessidade de desenvolver dispositivos de armazenamento e geração de energia de maneira mais limpa, seguindo com os objetivos gerais e específicos para o desenvolvimento do trabalho. Neste contexto, os estudos seguiram com procedimentos experimentais de síntese de catalisadores para reação de redução de oxigênio, caracterizações físico-químicas para investigação das características composicionais, estruturais e eletrônicas dos materiais sintetizados, e também, caracterizações eletroquímicas para estudar a performance catalítica para a reação proposta.

Dentro de cada estudo realizado, foram conduzidas revisões na literatura, abordados conceitos fundamentais e discutidos os resultados obtidos. A proposta principal deste trabalho foi elaborar um sistema eletroquímico simplificado e de fácil execução, utilizando materiais e métodos que proporcionassem uma otimização de tempo e energia, desde a produção do suporte catalítico quanto ao preparo das nanopartículas de metais de transição, intencionalmente escolhidas para redução dos custos em catalisadores para cátodos de baterias de sistema aberto.

# CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Introdução geral

A recente expansão da indústria de carros elétricos, juntamente com a expansão de parques eólicos e outros sistemas de geração de energia criou uma demanda por métodos eletroquímicos de produção e armazenamento de energia com alta capacidade de armazenamento e potência suficiente para suprir a demanda dos veículos e da rede de consumo (GUIDOLIN; ALPCAN, 2019). Esta demanda tem gerado esforços constantes por parte da comunidade científica e da indústria para identificar sistemas eletroquímicos com maior densidade energética, capazes de cumprir os requisitos mínimos para suprir a demanda energética de veículos elétricos e sistemas de armazenamento em grande escala.

Neste cenário, as indústrias de petróleo e gás natural visam maneiras de mitigar perdas econômicas durante uma futura transição, através da criação de novos produtos e investimento em novas tecnologias, como fontes de energias renováveis (FADZILLAH *et al.*, 2019).

Tendo em vista o crescente interesse por fontes de energia alternativas para abastecer dispositivos como automóveis e eletrônicos portáteis, que apresentem características ambientalmente amigáveis, as células a combustível apresentam uma alternativa atrativa para uma futura substituição aos motores à combustão, pois possui uma conversão limpa de energia química para energia elétrica (WANG, X. X. *et al.*, 2019).

As barreiras atuais para a produção de células a combustível em larga escala são o aumento do custo dos metais preciosos, tradicionalmente a platina (SUI *et al.*, 2017), que representa o constituinte básico dos eletrocatalisadores da célula, que por sua vez, é um metal escasso na natureza e possui pouca estabilidade em operações de longa duração (ZHONG *et al.*, 2019).

Recentemente, os estudos na fabricação de catalisadores alternativos, utilizando materiais a base de metais não preciosos como ferro, níquel, manganês e cobalto (OSGOOD *et al.*, 2016), materiais a base de carbono (AN *et al.*, 2022) estão se intensificando e centralizados em melhorar suas propriedades convertendo-os em eletrodos promissores para reduzir o custo final da célula a combustível e torná-la mais acessível ao mercado (WANG, Y. *et al.*, 2018). Entretanto, uma das principais limitações encontradas está no eletrodo catódico, onde a reação de redução de oxigênio ocorre (ZHANG, M. *et al.*, 2022).

A reação de redução de oxigênio representa um fator desafiante para o desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos devido a uma cinética lenta e elevado sobrepotencial, o que ainda torna necessário o uso de quantidades significativas de catalisadores caros (ZHANG, L. *et al.*, 2022).

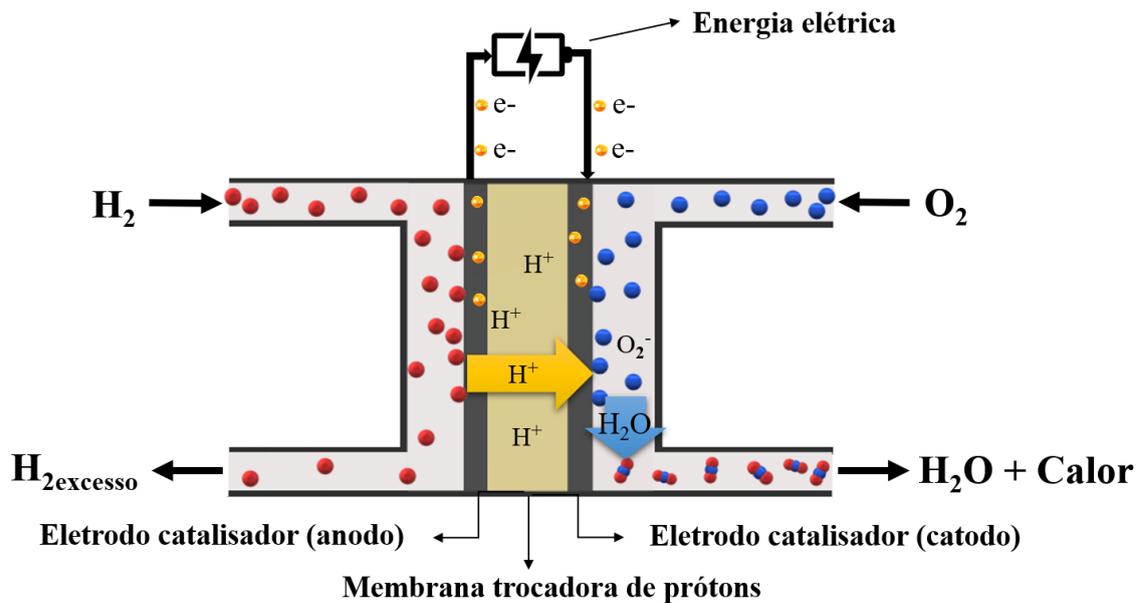
O catalisador comercial mais utilizado atualmente é composto de matérias de platina com suportes de carbono (KODAMA *et al.*, 2021), que, apesar de apresentar excelente performance frente à reação de redução de oxigênio, ainda assim, o metal é pouco abundante na natureza, e o seu custo é extremamente elevado, além disso, apresenta baixa estabilidade em eletrodos catódicos de células a combustível (KHAIRUL; YUSOFF, 2019).

Neste sentido, os esforços para melhorar a atividade e estabilidade eletrocatalítica para reação de redução de oxigênio de cátodos de células a combustível, utilizando materiais livres de metais nobres estão se intensificando no intuito de tornar esses dispositivos mais acessíveis economicamente (XIA *et al.*, 2020).

Este trabalho propôs o desenvolvimento de materiais provenientes de metais de transição suportados em grafeno reduzido para auxiliar na construção de eletrodos catódicos capazes de trabalhar com combustíveis renováveis como células a combustível.

## **1.2 Funcionamento de uma célula a combustível**

Na perspectiva de explorar fontes de energia limpa para automóveis, estações estacionárias e dispositivos portáteis, as células a combustível, em especial as PEMFCs (Proton Exchange Membrane Fuel Cells) (AMINUDIN *et al.*, 2023) e DAFCs (Direct Alcohol Fuel Cells) (FADZILLAH *et al.*, 2019), vêm recebendo contínuo interesse entre os pesquisadores devido às suas elevadas densidade e eficiência energética, contribuindo simultaneamente com a produção de energia limpa (KURTZ *et al.*, 2019), e atualmente, as preocupações estão voltadas para a melhoria nos seus desempenhos e na diminuição dos custos de produção (MA *et al.*, 2023).

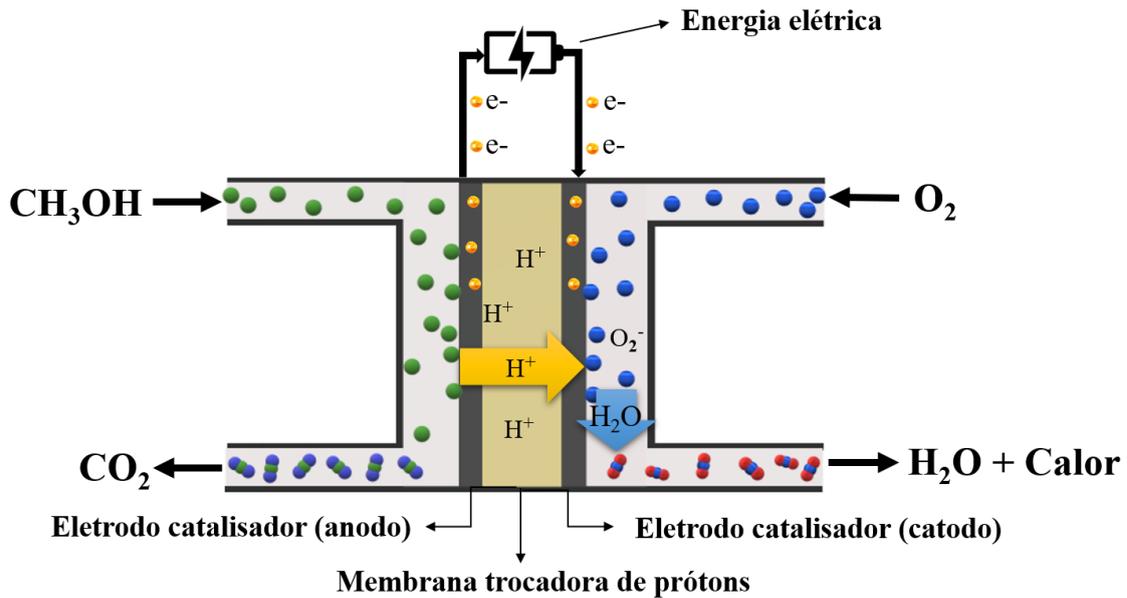


**Figura 1:** Diagrama de uma PEMFC, utilizando  $O_2$  como agente oxidante e  $H_2$  como combustível. Criado pela autora através do Powerpoint (2024).

De acordo com a **Figura 1**, o funcionamento básico de uma célula a combustível envolve crucialmente a conversão de energia química para energia elétrica, que ocorre através de uma reação eletroquímica direta. O elemento chave da célula a combustível está na membrana trocadora de prótons, que consiste em um eletrólito polimérico em contato com o ânodo e o catodo em cada lado. Esta membrana conduz íons de hidrogênio ( $H^+$ ) e também separa a passagem de gás dos canais de fluxo em cada lado da célula (DE SÁ *et al.*, 2022).

As PEMFCs, que utilizam hidrogênio como combustível, apresentam alta densidade energética, em torno de  $180 \text{ Wh L}^{-1}$  (1000 psi,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e operam em temperaturas relativamente baixas (até  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ), mas a vida útil é ainda pequena (tempo máximo de 5648 horas) (KURTZ *et al.*, 2019), principalmente devido ao “rápido envenenamento” dos catalisadores por monóxido de carbono (ZHENG *et al.*, 2020), que provém da reforma a vapor de combustíveis fósseis para a produção de hidrogênio, que é a forma mais barata de sua produção. Outros problemas associados com o hidrogênio estão relacionados com o armazenamento e a distribuição em grande escala (ABE *et al.*, 2019).

A **Figura 2** apresenta um mecanismo eletroquímico que compõe a célula a combustível do tipo DAFC, particularmente similar ao representado pela **Figura 1**, todavia, destacando-se pela singularidade de utilizar como combustível o metanol ( $CH_3OH$ ) em vez de  $H_2$  no ânodo.



**Figura 2:** Diagrama de uma DAFc, utilizando  $\text{O}_2$  como agente oxidante e  $\text{CH}_3\text{OH}$  como combustível. Criado pela autora através do Powerpoint (2024).

Já as DAFcs funcionam através da utilização de álcool como combustível, sendo estes metanol ou etanol, que se destacam por possuírem, respectivamente, elevada densidade energética teórica ( $4820\text{-}6280 \text{ Wh L}^{-1}$ ) (FADZILLAH *et al.*, 2019). Ao contrário da PEMFC, a DAFc não requer um processador de combustível, permitindo modelos de dispositivos simples e compactos (GOOR *et al.*, 2019), desta forma, tem recebido considerável atenção para aplicação em eletrônicos portáteis. Um dos grandes desafios para comercialização deste tipo de célula a combustível está em seu elevado custo (acima de  $10000\text{-}15000$  dólares por kW), sobre o qual, é duas vezes mais caro que a PEMFC abastecida por hidrogênio (XIA *et al.*, 2020).

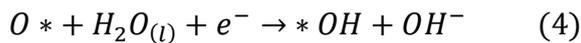
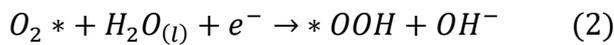
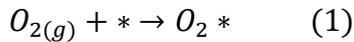
### 1.3 Reação de redução de oxigênio em meio alcalino

Através da introdução da membrana de troca iônica em células a combustível, foi possível verificar tecnicamente a performance dessas baterias com eletrólitos tanto em meio ácido quanto em meio alcalino (HREN *et al.*, 2021). Desta forma, alguns aspectos vantajosos que indicam a superioridade do meio alcalino como eletrólito são a melhoria na cinética da reação em comparação com um ambiente de baixo pH; elevadas concentrações de íons  $\text{OH}^-$  fornecem maior adsorção desses íons na superfície do catalisador; catalisadores de metais de

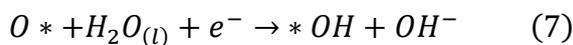
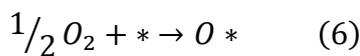
transição mostram melhor atividade catalítica em meio alcalino, em comparação com eletrodos à base de platina (GOSWAMI *et al.*, 2018).

A reação mais importante que ocorre no cátodo de uma célula a combustível é a RRO, um desafio no campo da eletrocatalise e da eletroquímica, onde a reação é altamente dependente da natureza do catalisador e do eletrólito (KULKARNI *et al.*, 2018), no qual, em eletrólito alcalino, a RRO pode ocorrer através de mecanismos associativos ou dissociativos.

Para mecanismos associativos em meio alcalino, a reação inicia com adsorção associativa de  $O_2$  e o mecanismo da reação global pode ser resumido da seguinte forma, onde \* representa os sítios ativos (LI *et al.*, 2019):

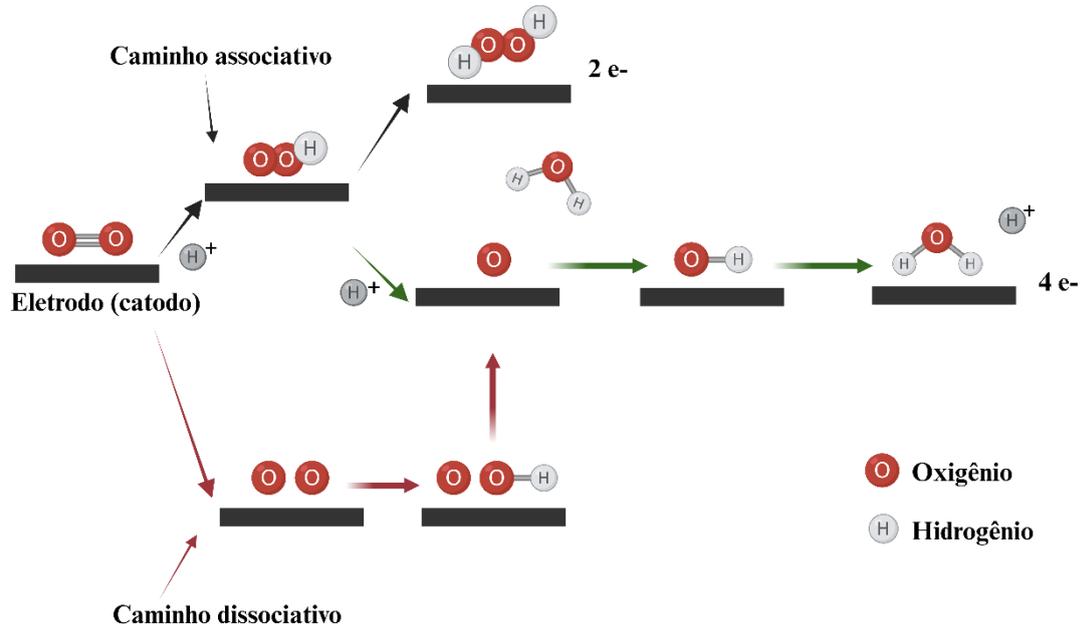


Neste caso, 4 elétrons são aceitos pelo  $O_2$ , resultando na produção de 4 íons  $OH^-$  para completar uma RRO envolvendo 4 elétrons. Quanto ao mecanismo de dissociação em meio alcalino, as reações são mais simples do que a anterior, onde o  $O_2$  adsorvido em sítios livres é diretamente dissociado em dois  $O^*$ , consumindo também 4 elétrons e completando uma RRO envolvendo 4 elétrons:



Este tipo de reação possui etapas que prosseguem uma via que pode envolver 2 ou 4 elétrons, dependendo do catalisador e meio eletrolítico. A via que envolve 2 elétrons é utilizada principalmente por baterias de Li- $O_2$  e produção de  $H_2O_2$ , enquanto que a via que envolve 4 elétrons é favorável para baterias metal-ar e células a combustível de baixa temperatura devido a sua alta eficiência de conversão de energia (HAN *et al.*, 2020). A

**Figura 3** apresenta uma ilustração dos mecanismos reacionais associativos e dissociativos demonstrados nas equações reacionais de (1) a (8) para RRO.



**Figura 3:** Mecanismos para reação de redução de oxigênio via 2 e 4 elétrons. Criado pela autora através do Biorender (2024).

A reação que envolve 4 elétrons, também chamada de reação direta, foi unanimemente reconhecida como a via mais favorável devido aos seguintes fatores (SUI *et al.*, 2017):

- Nenhuma espécie peróxida que contribua para certos mecanismos de degradação do eletrodo e da membrana eletrolítica é produzida;
- Apresenta potenciais de operação mais elevados e melhora na eficiência de PEMFCs.

#### 1.4 Metais de transição utilizados como catalisadores de reação de redução de oxigênio

Uma variedade de catalisadores de metais de transição está sendo desenvolvida nos últimos anos, todavia, a atividade eletrocatalítica assim como a durabilidade ainda são inferiores aos materiais à base de platina (WANG, Y. *et al.*, 2018).

Devido aos catalisadores à base de platina representarem 30-45% do custo total de uma célula a combustível (XIA *et al.*, 2020), muitos esforços para reduzir a quantidade de

metais nobres através da ligação entre platina e metais de transição foram realizados (WANG *et al.*, 2012). Posteriormente, óxidos binários de metais de transição foram explorados e desenvolvidos para serem projetados em baterias (SHENGHAI *et al.*, 2019), supercapacitores (GENG *et al.*, 2019), e células a combustível (OSGOOD *et al.*, 2016), com o intuito de torná-los economicamente viáveis.

O desenvolvimento de catalisadores de metais de transição para investigar sua performance eletrocatalítica frente à RRO visando estimar dados comparáveis ou até mesmo que superem aos realizados por catalisadores baseados em platina já foram estudados (STACY *et al.*, 2017).

Os óxidos (LI, H. *et al.*, 2021), carbetos e nitretos (ABDELKAREEM *et al.*, 2021) de metais de transição têm sido intensivamente investigados para catalisar RRO por serem metais que naturalmente possuem diferentes estados de valência. E em especial, os óxidos do tipo espinélio e perovskita (FARAHANI *et al.*, 2019) são os mais investigados, já que eles exibem uma boa atividade para este tipo de reação em meio alcalino.

ZHOU *et al.*, (2018) exploraram os efeitos na mudança de composição na atividade do manganês e cobalto em RRO através de estudos das propriedades catalíticas de uma série de unidades octaédricas com bordas compartilhadas, e relataram que a atividade para esta reação para o tipo espinélio provém principalmente de unidades octaédricas.

FU *et al.*, (2016) obtiveram um eletrocatalisador de nanopartículas de  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  que é suportado por nanopartículas de carbono bidimensionais porosas. Este material apresentou uma atividade para RRO desejável e boa estabilidade em meio alcalino.

KOSTUCH *et al.*, (2021) examinaram o desempenho de metais não nobres para RRO utilizando um composto de espinélios de ferro e cobalto depositados em carbono mesoporoso dopado com nitrogênio e enxofre como suporte eletrocatalítico, cujos metais forneceram melhorias significativas na seletividade do catalisador contribuindo para uma via reacional desejável (transferência de 4 elétrons) para RRO.

ZHAO *et al.*, (2018) investigaram óxidos de ferro e cobalto suportados em nanotubos de carbono para avaliar a atividade eletrocatalítica bifuncional em RRO e REO em meio alcalino. Este material, por sua vez, exibiu elevada atividade eletrocatalítica para RRO, em torno de 0.776 V versus RHE, um potencial inicial de reação de redução muito próximo ao do material Pt/C 20 wt% (0.827 V).

Neste sentido, óxidos mistos de metais de transição do tipo espinélio têm apresentado excelentes propriedades catalíticas para reação de redução de oxigênio (SI *et al.*, 2017).

Além disso, estes materiais tem como vantagem baixo custo, preparação simplificada, ambientalmente amigáveis e elevada estabilidade, o que potencializa a aplicação em vários dispositivos eletroquímicos (SHENGHAI *et al.*, 2019).

### **1.5 Técnicas de caracterização eletroquímica de superfícies ativas**

Os estudos eletroquímicos estão relacionados com a interação entre a eletricidade e a química. São necessários pelo menos dois eletrodos (condutores) e uma amostra de solução de contato (eletrólito), para que uma célula eletroquímica seja funcional. A superfície do eletrodo é, portanto, a fronteira entre o condutor iônico e um condutor elétrico (MIRZAEIAN *et al.*, 2017).

Alguns testes são explorados atualmente para identificar o desempenho eletroquímico de materiais como catalisadores para aplicações em células a combustível, tais como, voltametria cíclica, estudo de disco rotatório através de voltametria linear, cronoamperometria e espectroscopia de impedância eletroquímica (HASSAN, 2021).

#### **1.5.1 Voltametria cíclica**

A voltametria cíclica é uma das técnicas de análise eletroanalítica mais flexíveis para sugerir mecanismos de reações eletroquímicas. A medida de voltametria cíclica envolve a aplicação de um potencial elétrico linearmente entre o eletrodo de trabalho e o de referência (RAMACHANDRAN *et al.*, 2015).

A velocidade de varredura desse potencial é medida em  $V s^{-1}$  (Volts por segundo), e o intervalo da mudança de potencial é chamado de janela de potencial. A corrente instantânea durante as varreduras catódicas e anódicas são registradas para caracterizar as reações eletroquímicas envolvidas. Os resultados são plotados geralmente em função de corrente (I) versus potencial (V) (NNAMCHI; OBAYI, 2018).

#### **1.5.2 Eletrodo de disco rotatório**

Um Eletrodo de Disco Rotatório (EDR) é uma ferramenta eletroquímica especializada usada em estudos da reação de redução de oxigênio (RRO). Como a RRO é um processo reacional crucial em vários dispositivos eletroquímicos, como células de combustível e baterias metal-ar, o eletrodo de disco rotatório compõe um dos elementos principais para investigação da performance eletroquímica de vários eletrodos (ZAMAN *et al.*, 2023).

O EDR consiste em um disco giratório, normalmente feito de um material condutor, imerso em um eletrólito saturado com oxigênio. Uma das técnicas mais frequentemente utilizadas para estudos de catálise em RRO além da técnica de polarização em estado estacionário (RIASSE *et al.*, 2023).

O objetivo principal do EDR é fornecer condições controladas para investigar a cinética da RRO. Ao girar o disco a uma velocidade conhecida, uma fina camada de difusão é mantida, permitindo o isolamento e estudo das reações eletroquímicas que ocorrem na interface eletrodo-eletrólito. Esta técnica permite a determinação de parâmetros importantes, como o potencial de meia onda e o número de transferência de elétrons, que são essenciais para a compreensão do mecanismo RRO e otimização dos materiais dos eletrodos (MAZZUCATO; DURANTE, 2023). Para um dado potencial, se uma cinética de primeira ordem com relação ao oxigênio dissolvido estiver envolvida, a corrente  $I$  está relacionada com  $f$  pela **Equação 1**:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_K} + \frac{1}{I_D} = \frac{1}{I_K} + \frac{1}{Bf^{1/2}} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde  $I$  é a densidade da corrente de disco,  $I_K$  é a densidade da corrente cinética e  $I_D$  é a densidade de corrente de Levich, que representa a corrente difusional limite, que pode ser expressa pela **Equação 2**:

$$I_D = Bf^{1/2} = \left(0,20nFAD_0^{\frac{2}{3}}C_0\nu^{-\frac{1}{6}}\right)f^{1/2} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde  $n$  corresponde ao número de elétrons envolvidos,  $A$  é a área do eletrodo,  $C_0$  corresponde a concentração de  $O_2$  dissolvida na solução,  $D_0$  é o coeficiente de difusão do  $O_2$ ,  $F$  é a constante de Faraday ( $96487 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $\nu$  é a viscosidade cinemática da solução de eletrólito e  $f$  corresponde à velocidade de rotação em rpm (KRONKA *et al.*, 2023).

Para análise de dados em EDR, três parâmetros cinéticos não eletroquímicos, como  $D_0$ ,  $\nu$  e  $C_0$ , devem ser precisamente conhecidos. Todos esses parâmetros são dependentes da temperatura. Seus valores também são ligeiramente dependentes do eletrólito utilizado (OFFER, 2009).

### **1.5.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica**

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica experimental poderosa usada para analisar as propriedades elétricas de sistemas eletroquímicos. Envolve a aplicação de um sinal de corrente alternada (CA) de pequena amplitude através de uma célula eletroquímica e a medição da resposta de tensão resultante. A impedância do sistema, que inclui resistência e capacitância, é então analisada em uma faixa de frequências (LAZANAS; PRODRAMIDIS, 2023).

Os dados resultantes são geralmente expressos em gráfico de Nyquist, onde os valores de impedância medidos são traçados em múltiplas frequências para mostrar as partes imaginárias e reais das impedâncias da célula em um plano complexo (LIU *et al.*, 2023).

### **1.5.4 Cronoamperometria**

A cronoamperometria é uma técnica fundamental no campo da eletroquímica utilizada para estudar o comportamento de sistemas eletroquímicos ao longo do tempo. Envolve a aplicação de um potencial constante a uma célula eletroquímica e a medição da corrente resultante em função do tempo (ESMAILZADEH *et al.*, 2021).

Nesta técnica, geralmente um potencial constante é aplicado entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência enquanto mede a corrente resultante. Ao contrário da voltametria cíclica, onde o potencial é variado, na cronoamperometria o potencial permanece constante durante todo o experimento. Isso permite a observação de respostas de corrente em estado pseudo-estacionário (KUMAR *et al.*, 2022).

Através desse sistema, a cronoamperometria fornece informações sobre a cinética da reação, incluindo a taxa das reações eletroquímicas, a concentração de espécies eletroativas e a presença de intermediários ou reações colaterais. Além disso, a cronoamperometria é particularmente útil para estudar respostas transitórias de sistemas eletroquímicos, como processos controlados por difusão, cinética de adsorção/dessorção e modificações na superfície do eletrodo (MANIMEGALAI *et al.*, 2021).

Esta técnica encontra aplicações em vários campos, incluindo estudos de corrosão, desenvolvimento de sensores, pesquisa em baterias e compreensão de processos fundamentais em eletroquímica (JI *et al.*, 2021).

## **1.6 Técnicas de caracterização físico-química**

Para dispositivos de armazenamento e geração de energia tais como supercapacitores e células a combustível, algumas técnicas de caracterização mais utilizadas em virtude da composição e morfologia dos compostos são: difração de raios X, análise termogravimétrica, espectroscopia UV-vis, espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons de raios X, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão (BHANDARY *et al.*, 2018).

### 1.6.1 Difração de raios X

A difração de raios X é a técnica de caracterização mais amplamente utilizada para prever a formação de compostos a partir de análise de fases. Esta tecnologia de caracterização se baseia na detecção das espécies metálicas, sejam elas óxidos, carbonetos, nitretos, sulfuretos ou fosforetos, atribuídas a picos de difração característicos (SINGH, P. D. D. *et al.*, 2023).

É uma técnica não destrutiva que revela a informação detalhada sobre a composição química e a estrutura cristalográfica de materiais naturais e sintetizados. Cada substância cristalina tem uma disposição característica de átomos que difere os raios X num padrão único. O reflexo dos raios X ocorre a partir de planos de rede de acordo com a Lei de Bragg (OFFER, 2009):

$$n\lambda = 2d \sin\alpha \quad (1, 2, 3 \dots) \quad (\text{equação 3})$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X,  $d$  é o espaçamento da rede,  $\alpha$  é a metade do valor do ângulo de difração,  $n$  é a ordem da reflexão e pode ser qualquer número inteiro, e  $\lambda$  é determinado pelo tubo do raio X; comprimentos de onda típicos usados para experimentos de raios X situam-se entre 0.6 e 1.9 Å.

A varredura de uma faixa de ângulos de reflexão fornece um padrão de picos com determinados espaçamentos e intensidades. Planos que passam por áreas com alta densidade eletrônica refletirão fortemente, enquanto planos com baixa densidade eletrônica produzirão intensidades fracas (OFFER, 2009).

### 1.6.2 Análise Termogravimétrica

A análise térmica pode ser definida como um método qualitativo para identificar a composição química e uma amostra através de alterações químicas ou físicas provocadas por

uma mudança de temperatura (EBEID; ZAKARIA, 2021). Através de várias possibilidades de aplicação de técnicas específicas utilizando a análise térmica, atualmente, as principais técnicas utilizadas são a diferença de temperatura entre uma amostra e a amostra de referência (DTA), perda de massa medida por termogravimetria (TGA), a sua derivada (DTG), e a determinação do fluxo de calor por calorimetria exploratória diferencial (DSC) (ADLARD, 2016).

Entre essas técnicas a análise termogravimétrica é extensivamente utilizada para caracterização de amostras para avaliar a estabilidade térmica de um material, analisando sua composição e dependência estrutural por meio da degradação térmica (NURAZZI *et al.*, 2021).

### 1.6.3 Espectroscopia UV-vis

A espectroscopia UV-vis é uma ótima ferramenta para identificar substâncias que podem emitir ou absorver a radiação eletromagnética nas regiões ultravioleta (100-380 nm) e visível (380-750 nm), sendo bastante utilizada para analisar compostos orgânicos, metais e minerais qualitativa e quantitativamente (ROCHA *et al.*, 2018).

O princípio básico para esta técnica está na diferença de energia de uma transição entre dois níveis de energia que corresponde à frequência de radiação que incide na amostra, que por sua vez, é absorvida, causando uma excitação de ressonância representada por uma variação na distribuição da densidade eletrônica. Mais precisamente, esta teoria pode ser representada pelo modelo de Bohr (HELBURN, 2020):

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \rightarrow h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{equação 4})$$

Onde  $E_1$  e  $E_2$  são as energias inicial e final, respectivamente;  $h$  é a constante de Planck ( $6.62 \times 10^{-34}$  J s);  $c$  é a velocidade da luz no vácuo ( $2.99 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>);  $\nu$  é a frequência;  $\lambda$  é o comprimento de onda.

## 1.7 OBJETIVOS

### 1.7.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho consiste no desenvolvimento de materiais provenientes de metais de transição suportados em material à base de carbono para auxiliar

na construção de eletrodos catódicos capazes de catalisar RRO para aplicação em células a combustível.

### 1.7.2 Objetivos específicos

- Revisão na literatura acerca dos avanços e limitações até os momentos atuais sobre o desenvolvimento de células a combustível e os materiais utilizados como catalisadores de RRO;
- Estudar as reações fundamentais de uma célula a combustível e suas aplicações na área de energias renováveis;
- Estabelecer métodos que envolvem a síntese, modificação dos suportes e uso de catalisadores de metais de transição para RRO;
- Analisar as caracterizações físico-químicas, eletroquímicas dos materiais pretendidos para investigar o desempenho eletrocatalítico para RRO em meio alcalino.

### 1.8 REFERÊNCIAS

ABDELKAREEM, M. A.; WILBERFORCE, T.; ELSAID, K.; SAYED, E. T.; ABDELGHANI, E. A. M.; OLABI, A. G. Transition metal carbides and nitrides as oxygen reduction reaction catalyst or catalyst support in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 46, n. 45, p. 23529–23547, 2021.

ABE, J. O.; POPOOLA, A. P. I.; AJENIFUJA, E.; POPOOLA, O. M. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. **International journal of hydrogen energy**, [s. l.], v. 44, n. 29, p. 15072–15086, 2019.

ADLARD, E. R. Simon Gaisford, Vicky Kett and Peter Haines (Eds.): Principles of Thermal Analysis and Calorimetry, 2nd Edn. **Chromatographia**, Berlin/Heidelbergv. 79, n. 15–16, p. 1051–1052, 2016.

AMINUDIN, M. A.; KAMARUDIN, S. K.; LIM, B. H.; MAJILAN, E. H.; MASDAR, M. S.; SHAARI, N. An overview: current progress on hydrogen fuel cell vehicles. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 48, n. 11, p. 4371–4388, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319922048534>.

AN, F.; BAO, X.; DENG, X.; MA, Z.; WANG, X. Carbon-based metal-free oxygen reduction reaction electrocatalysts: past, present and future. **New Carbon Materials**, [s. l.],

v. 37, n. 2, p. 338–354, 2022.

BHANDARY, N.; INGOLE, P. P.; BASU, S. Electrosynthesis of Mn-Fe oxide nanopetals on carbon paper as bi-functional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 43, n. 6, p. 3165–3171, 2018. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319917348176>.

DE SÁ, M. H.; PINTO, A.; OLIVEIRA, V. B. Passive direct methanol fuel cells as a sustainable alternative to batteries in hearing aid devices—An overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 47, n. 37, p. 16552–16567, 2022.

EBEID, E.-Z.; ZAKARIA, M. B. **Thermal Analysis: From Introductory Fundamentals to Advanced Applications**. 1. ed. San Diego: San Diego: Elsevier, 2021. 2021.

ESMAILZADEH, S.; SHAHRABI, T.; YAGHOUBINEZHAD, Y.; DARBAND, G. B. An analytical study on nucleation and growth mechanism of nanostructured Ni-Se coating by the chronoamperometry and pulse potential techniques. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 881, p. 114949, 2021.

FADZILLAH, D. M.; KAMARUDIN, S. K.; ZAINOODIN, M. A.; MASDAR, M. S. Critical challenges in the system development of direct alcohol fuel cells as portable power supplies: An overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 44, n. 5, p. 3031–3054, 2019. Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319918336711>.

FARAHANI, F. S.; MECHERI, B.; MAJIDI, M. R.; PLACIDI, E.; D'EPIFANIO, A. Carbon-supported Fe/Mn-based perovskite-type oxides boost oxygen reduction in bioelectrochemical systems. **Carbon**, [s. l.], v. 145, p. 716–724, 2019.

FU, G.; LIU, Z.; ZHANG, Jingfei; WU, J.; XU, L.; SUN, D.; ZHANG, Jubing; TANG, Y.; CHEN, P. Spinel MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles cross-linked with two-dimensional porous carbon nanosheets as a high-efficiency oxygen reduction electrocatalyst. **Nano research**, [s. l.], v. 9, p. 2110–2122, 2016.

GENG, L.; YAN, F.; DONG, C.; AN, C. Design and regulation of novel MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ C nanowires as high performance electrode for supercapacitor. **Nanomaterials**, [s. l.], v. 9, n. 5, p. 777, 2019.

GOOR, M.; MENKIN, S.; PELED, E. High power direct methanol fuel cell for mobility and portable applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 44, n. 5, p. 3138–3143, 2019.

GOSWAMI, C.; HAZARIKA, K. K.; BHARALI, P. Transition metal oxide nanocatalysts for oxygen reduction reaction. **Materials Science for Energy Technologies**, [s. l.], v. 1, n. 2, p. 117–128, 2018.

GUIDOLIN, M.; ALPCAN, T. Transition to sustainable energy generation in Australia: Interplay between coal, gas and renewables. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 139, p. 359–367, 2019.

HAN, J.; BIAN, J.; SUN, C. Recent advances in single-atom electrocatalysts for oxygen reduction reaction. **Research**, [s. l.], 2020.

HASSAN, N. Catalytic performance of nanostructured materials recently used for developing fuel cells' electrodes. **International journal of hydrogen energy**, [s. l.], v. 46, n. 79, p. 39315–39368, 2021.

HELBURN, R. Spectroscopy: Principles and Instrumentation, by Mark F. Vitha. **Spectroscopy**, Monmouth Junction v. 35, n. 1, p. 50–51, 2020.

HREN, M.; BOŽIČ, M.; FAKIN, D.; KLEINSCHEK, K. S.; GORGIEVA, S. Alkaline membrane fuel cells: anion exchange membranes and fuels. **Sustainable Energy & Fuels**, [s. l.], v. 5, n. 3, p. 604–637, 2021.

JI, Y.; YIN, Z.-W.; YANG, Z.; DENG, Y.-P.; CHEN, H.; LIN, C.; YANG, L.; YANG, K.; ZHANG, M.; XIAO, Q. From bulk to interface: electrochemical phenomena and mechanism studies in batteries via electrochemical quartz crystal microbalance. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 50, n. 19, p. 10743–10763, 2021.

KHAIRUL, W. M.; YUSOFF, F. Synthesis and characterization of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) functionalized graphene with gold nanoparticles as a potential oxygen reduction electrocatalyst. **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 275, p. 30–37, 2019.

KODAMA, K.; NAGAI, T.; KUWAKI, A.; JINNOUCHI, R.; MORIMOTO, Y. Challenges in applying highly active Pt-based nanostructured catalysts for oxygen reduction reactions to fuel cell vehicles. **Nature nanotechnology**, [s. l.], v. 16, n. 2, p. 140–147, 2021.

KOSTUCH, A.; GRYBOŚ, J.; WIERZBICKI, S.; SOJKA, Z.; KRUCZAŁA, K. Selectivity of mixed iron-cobalt spinels deposited on a N, S-doped mesoporous carbon support in the oxygen reduction reaction in alkaline media. **Materials**, [s. l.], v. 14, n. 4, p. 820, 2021.

KRONKA, M. S.; FORTUNATO, G. V.; MIRA, L.; DOS SANTOS, A. J.; LANZA, M. R. V. Using Au NPs anchored on ZrO<sub>2</sub>/carbon black toward more efficient H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electrogeneration in flow-by reactor for carbaryl removal in real wastewater. **Chemical**

**Engineering Journal**, [s. l.], v. 452, p. 139598, 2023.

KULKARNI, A.; SIAHROSTAMI, S.; PATEL, A.; NØRSKOV, J. K. Understanding catalytic activity trends in the oxygen reduction reaction. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 118, n. 5, p. 2302–2312, 2018.

KUMAR, R.; GOEL, H.; JHA, S. K.; KANT, R. Single potential step chronoamperometry for EC' reaction at rough electrodes: Theory and experiment. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 905, p. 115899, 2022.

KURTZ, J. M.; SPRIK, S.; SAUR, G.; ONORATO, S. **Fuel cell electric vehicle durability and fuel cell performance**. [S. l.]: National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States), 2019.

LAZANAS, A. C.; PRODRMIDIS, M. I. Electrochemical Impedance Spectroscopy— A Tutorial. **ACS Measurement Science Au**, [s. l.], 2023.

LI, H.; KELLY, S.; GUEVARRA, D.; WANG, Z.; WANG, Y.; HABER, J. A.; ANAND, M.; GUNASOORIYA, G. T. K. K.; ABRAHAM, C. S.; VIJAY, S. Analysis of the limitations in the oxygen reduction activity of transition metal oxide surfaces. **Nature Catalysis**, [s. l.], v. 4, n. 6, p. 463–468, 2021.

LI, Y.; LI, Q.; WANG, H.; ZHANG, L.; WILKINSON, D. P.; ZHANG, J. Recent progresses in oxygen reduction reaction electrocatalysts for electrochemical energy applications. **Electrochemical Energy Reviews**, [s. l.], v. 2, p. 518–538, 2019.

LIU, Y.; WANG, L.; LI, D.; WANG, K. State-of-health estimation of lithium-ion batteries based on electrochemical impedance spectroscopy: a review. **Protection and Control of Modern Power Systems**, [s. l.], v. 8, n. 3, p. 1–17, 2023.

MA, Y.; HU, F.; HU, Y. Energy efficiency improvement of intelligent fuel cell/battery hybrid vehicles through an integrated management strategy. **Energy**, [s. l.], v. 263, p. 125794, 2023.

MANIMEGALAI, B.; LYONS, M. E. G.; RAJENDRAN, L. Transient chronoamperometric current at rotating disc electrode for second-order ECE reactions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 902, p. 115775, 2021.

MAZZUCATO, M.; DURANTE, C. Comparative analysis of rotating electrode and gas diffusion electrode methods for assessing activity and stability of Fe-NC based catalysts in ORR. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 463, p. 142801, 2023.

MIRZAEIAN, Mojtaba; ABBAS, Q.; OGWU, A.; HALL, P.; GOLDIN, M.; MIRZAEIAN, Marjan; JIRANDEHI, H. F. Electrode and electrolyte materials for electrochemical

capacitors. **International journal of hydrogen energy**, [s. l.], v. 42, n. 40, p. 25565–25587, 2017.

NNAMCHI, P. S.; OBAYI, C. S. Chapter 4 - Electrochemical Characterization of Nanomaterials. *In*: MOHAN BHAGYARAJ, Sneha; OLUWAFEMI, Oluwatobi Samuel; KALARIKKAL, Nandakumar; THOMAS, Sabu B T - Characterization of Nanomaterials (org.). **Micro and Nano Technologies**. [S. l.]: Woodhead Publishing, 2018. p. 103–127. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081019733000043>.

NURAZZI, N. M.; ASYRAF, M. R. M.; RAYUNG, M.; NORRAHIM, M. N. F.; SHAZLEEN, S. S.; RANI, M. S. A.; SHAFI, A. R.; AISYAH, H. A.; RADZI, M. H. M.; SABARUDDIN, F. A.; ILYAS, R. A.; ZAINUDIN, E. S.; ABDAN, K. **Thermogravimetric Analysis Properties of Cellulosic Natural Fiber Polymer Composites: A Review on Influence of Chemical Treatments**. [S. l.: s. n.], 2021.

OFFER, G. J. PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications. **Platinum metals review**, Londonv. 53, n. 4, p. 219–220, 2009.

OSGOOD, H.; DEVAGUPTAPU, S. V.; XU, H.; CHO, J.; WU, G. Transition metal (Fe, Co, Ni, and Mn) oxides for oxygen reduction and evolution bifunctional catalysts in alkaline media. **Nano Today**, [s. l.], v. 11, n. 5, p. 601–625, 2016.

RAMACHANDRAN, R.; CHEN, S.-M.; KUMAR, G. P. G. Recent Developments in Electrode Materials for Oxygen Reduction Reaction. **International journal of electrochemical science**, BELGRADEv. 10, n. 10, p. 8581–8606, 2015.

RIASSE, R.; LAFFORGUE, C.; VANDENBERGHE, F.; MICOUD, F.; MORIN, A.; ARENZ, M.; DURST, J.; CHATENET, M. Benchmarking proton exchange membrane fuel cell cathode catalyst at high current density: a comparison between the rotating disk electrode, the gas diffusion electrode and differential cell. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 556, p. 232491, 2023.

ROCHA, F. S.; GOMES, A. J.; LUNARDI, C. N.; KALIAGUINE, S.; PATIENCE, G. S. Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 96, n. 12, p. 2512–2517, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cjce.23344>.

SHENGHAI, C.; LIPING, S.; FANHAO, K.; LIHUA, H.; HUI, Z. Carbon-coated MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowire as bifunctional oxygen catalysts for rechargeable Zn-air batteries. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 430, p. 25–31, 2019.

SI, C.; ZHANG, Y.; ZHANG, C.; GAO, H.; MA, W.; LV, L.; ZHANG, Z. Mesoporous nanostructured spinel-type  $MFe_2O_4$  (M= Co, Mn, Ni) oxides as efficient bi-functional electrocatalysts towards oxygen reduction and oxygen evolution. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 245, p. 829–838, 2017.

SINGH, P. D. D.; MURTHY, Z. V. P.; KUMAR KAILASA, S. Metal nitrides nanostructures: Properties, synthesis and conceptualization in analytical methods developments for chemical analysis and separation, and in energy storage applications. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 481, p. 215046, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854523000358>.

STACY, J.; REGMI, Y. N.; LEONARD, B.; FAN, M. The recent progress and future of oxygen reduction reaction catalysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 69, p. 401–414, 2017.

SUI, S.; WANG, X.; ZHOU, X.; SU, Y.; RIFFAT, S.; LIU, C. A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 5, n. 5, p. 1808–1825, 2017.

WANG, Y.; LI, J.; WEI, Z. Transition-metal-oxide-based catalysts for the oxygen reduction reaction. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 6, n. 18, p. 8194–8209, 2018.

WANG, C.; MARKOVIC, N. M.; STAMENKOVIC, V. R. Advanced platinum alloy electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. **Acs Catalysis**, [s. l.], v. 2, n. 5, p. 891–898, 2012.

WANG, X. X.; SWIHART, M. T.; WU, G. Achievements, challenges and perspectives on cathode catalysts in proton exchange membrane fuel cells for transportation. **Nature Catalysis**, [s. l.], v. 2, n. 7, p. 578–589, 2019.

XIA, Z.; XU, X.; ZHANG, X.; LI, H.; WANG, S.; SUN, G. Anodic engineering towards high-performance direct methanol fuel cells with non-precious-metal cathode catalysts. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 8, n. 3, p. 1113–1119, 2020.

ZAMAN, S.; TIAN, X.; XIA, B. Y. Bridging oxygen reduction performance gaps at half cell and full cell: Challenges and perspectives. **Materials Chemistry Frontiers**, [s. l.], 2023.

ZHANG, L.; JIANG, S.; MA, W.; ZHOU, Z. Oxygen reduction reaction on Pt-based electrocatalysts: four-electron vs. two-electron pathway. **Chinese Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 43, n. 6, p. 1433–1443, 2022.

ZHANG, M.; LI, H.; CHEN, J.; MA, F.; ZHEN, L.; WEN, Z.; XU, C. Transition Metal (Co,

Ni, Fe, Cu) Single-Atom Catalysts Anchored on 3D Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanosheets as Efficient Oxygen Reduction Electrocatalysts for Zn–Air Battery. **Small**, [*s. l.*], v. 18, n. 34, p. 2202476, 2022.

ZHAO, Y.; WANG, F.; WEI, P.; YU, G.; CUI, S.; LIU, J. Cobalt and Iron Oxides Co-supported on Carbon Nanotubes as an Efficient Bifunctional Catalyst for Enhanced Electrocatalytic Activity in Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Reactions. **ChemistrySelect**, [*s. l.*], v. 3, n. 1, p. 207–213, 2018.

ZHENG, Y.; HUANG, G.; WANG, L.; VARCOE, J. R.; KOHL, P. A.; MUSTAIN, W. E. Effect of reacting gas flowrates and hydration on the carbonation of anion exchange membrane fuel cells in the presence of CO<sub>2</sub>. **Journal of Power Sources**, [*s. l.*], v. 467, p. 228350, 2020.

ZHONG, B.; ZHANG, L.; YU, J.; FAN, K. Ultrafine iron-cobalt nanoparticles embedded in nitrogen-doped porous carbon matrix for oxygen reduction reaction and zinc-air batteries. **Journal of colloid and interface science**, [*s. l.*], v. 546, p. 113–121, 2019.

ZHOU, Y.; SUN, S.; XI, S.; DUAN, Y.; SRITHARAN, T.; DU, Y.; XU, Z. J. Superexchange Effects on Oxygen Reduction Activity of Edge-Sharing [Co<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O<sub>6</sub>] Octahedra in Spinel Oxide. **Advanced Materials**, [*s. l.*], v. 30, n. 11, p. 1705407, 2018.

## **CAPÍTULO 2. SÍNTESE DE GRAFENO REDUZIDO PARA PRODUÇÃO DE SUPORTES DE CATALISADORES DE REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO**

### **2.1 INTRODUÇÃO**

#### **2.1.1 Materiais à base de carbono como suportes de catalisadores de RRO**

Novos catalisadores que envolvem o uso de suportes de carbono estão sendo extensivamente pesquisados devido à sua elevada condutividade elétrica, extensa área superficial, o que torna a performance desses materiais como eletrocatalisadores desejável, particularmente para RRO (COLLINS *et al.*, 2023).

Diferentes tipos de suportes à base de carbono foram investigados no campo da eletrocatalise incluindo nanotubos de carbono (LIN *et al.*, 2020), nanotubos de carbono dopados com heteroátomos (DINESH *et al.*, 2019), carbon black (SHI *et al.*, 2022), nanofibras de carbono (ABBAS *et al.*, 2021), grafeno (SUPPAN *et al.*, 2021), grafeno dopado com heteroátomos (ZHANG *et al.*, 2021).

Pesquisas relacionadas têm indicado que, entre os diferentes tipos de suportes mencionados, catalisadores baseados em grafeno combinados com materiais contendo metais de transição e/ou funcionalizados com nitrogênio podem apresentar resultados promissores em RRO, tanto para PEMFCs (SINGH, R. K. *et al.*, 2023) quanto para DAFCs (WOLF *et al.*, 2022).

LIANG *et al.*, (2012) obtiveram  $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{N-rGO}$  através de um método hidrotermal simples. Este material exibiu um excelente desempenho para RRO, apresentando um potencial inicial de reação de 0.95 V versus RHE, e boa estabilidade em meio alcalino, com 96.5% de retenção de corrente ao longo de 20000 segundos em contínua operação, apresentando melhor performance que o catalisador Pt/C, que apresentou entre 75% e 67% de retenção de corrente nos mesmos parâmetros.

WOLF *et al.*, (2022) depositaram rGO em um compósito de Ag-MnxOy/C para auxiliar na estabilidade e atividade catalítica frente à RRO que resultou em uma densidade de corrente limite de difusão de  $-3.01 \text{ mA cm}^{-2}$  e boa estabilidade ao utilizar etanol como combustível em meio alcalino.

XIONG *et al.*, (2022) desenvolveram um catalisador para RRO de Fe/Co/N-C/grafeno derivado do Fe/ZIF-67 suportado com óxido de grafeno. Este material exibiu excelente performance frente à RRO em meio alcalino com elevado potencial inicial de

reação (0.91 V versus RHE), comparável com Pt/C 20 wt%, envolvendo um processo de transferência de 4 elétrons. Além disso, mostrou notável estabilidade catalítica a longo prazo com 96.5% de retenção de corrente após 12000 segundos.

SANDHIRAN *et al.*, (2022) desenvolveram um catalisador eficiente para RRO, composto por um óxido binário de CuO-NiO ancorado em nanofolhas de rGO em meio alcalino, com elevada densidade de corrente ( $-2.9 \text{ mA cm}^{-2}$ ), onde a incorporação do grafeno contribuiu para o aumento da transferência de elétrons durante o processo de RRO.

Estes estudos mostraram que a combinação de materiais a base de carbono, como o grafeno, com metais de transição podem melhorar significativamente a atividade catalítica para RRO devido ao efeito sinérgico da incorporação desses metais a estes suportes.

### **2.1.2 Metodologias de síntese de grafeno reduzido**

Muitos métodos para a fabricação de grafeno foram elaborados, e ao longo do tempo, muitos destes foram adaptados com o intuito de aprimorá-los em técnica e simplicidade (MADURANI *et al.*, 2020). O grafeno pode ser sintetizado através de esfoliação mecânica (DASARI *et al.*, 2017), esfoliação química (SALEEM *et al.*, 2018), ablação a laser (JALILI *et al.*, 2019), descarga de arco (KIM *et al.*, 2015), deposição de vapor químico (HOSSEINZADEH *et al.*, 2018) e método eletroquímico (HOSSAIN; WANG, 2016).

Dentre estes, a esfoliação química tem passado por muitos aprimoramentos, e tem sido extensivamente utilizada entre os pesquisadores devido a uma maior acessibilidade aos reagentes e fácil adaptação (YU *et al.*, 2016). O método Hummer (HUMMERS JR; OFFEMAN, 1958) tem sido um dos métodos de síntese de grafeno mais utilizados e adaptados ao longo do tempo (ZAABA *et al.*, 2017). Neste método, utiliza-se pó de grafite como matéria prima,  $\text{NaNO}_3$  e elevadas quantidades de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (aproximadamente 2 litros) e  $\text{KMnO}_4$  no processo de oxidação. Apesar deste método produzir óxido de grafeno de alta qualidade, ainda assim possui algumas falhas, pois pode gerar resíduos tóxicos como emissão de  $\text{NO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}_4$ , nitrato residual e baixo rendimento (HU *et al.*, 2015).

YU *et al.*, (2016) descreveram um método estratégico para o preparo de óxido de grafeno sugerindo uma rota mais ambientalmente amigável ao então estabelecido método Hummer, que por sua vez, consistiu em uma síntese bem sucedida através da substituição do  $\text{NaNO}_3$  por  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  e também com a redução da quantidade de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Apesar do  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  ser um composto altamente oxidante e atrair pesquisadores para o desenvolvimento de compostos com atividade floculante e remoção de poluentes (WANG,

N. *et al.*, 2020), os métodos ainda utilizados para sua produção exigem mais matérias primas, um consumo de energia relativamente alto, e tempo demasiado para obtenção do produto final (HU *et al.*, 2020). Neste sentido, YUAN *et al.*, (2021) buscaram um método de preparo de óxido de grafeno baseado em uma solução oxidante que envolve apenas dois reagentes e que pode também ser reciclada.

Basicamente, o método consiste em uma preparação simplificada e com uma proporção definida de 1 g:3 g:25 mL de pó de grafite,  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , respectivamente, e o conteúdo residual foi tratado utilizando  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  para determinação de  $\text{KMnO}_4$  por titulação, e em seguida o conteúdo residual de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foi neutralizado até  $\text{pH} \approx 7$  através de titulação ácido-base com  $\text{NaOH}$ , fornecendo assim, uma técnica de síntese mais eficiente e sustentável para a produção industrial de óxido de grafeno.

RAJPUROHIT *et al.*, (2019) prepararam óxido de grafeno (GNS) para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia (supercapacitores) de acordo com modificações ao método Hummer, envolvendo o preparo do óxido de grafeno em ultrassom por 1 hora e posterior preparo do grafeno reduzido utilizando glicose como agente redutor.

DHANDAPANI *et al.*, (2022) também aplicaram o método Hummer, com adaptações, para produção de óxido de grafeno no preparo de cátodos para supercapacitores. ADAIKALAM *et al.*, (2022) prepararam óxido de grafeno dopado com N e S através de uma metodologia também adaptada ao método Hummer para aplicação em supercapacitores híbridos e fotosensores.

Neste sentido, o trabalho buscou desenvolver e adaptar a metodologia de síntese mais adequada, que proporcionasse uma produção de grafeno controlada, segura e acessível diante a disponibilidade de reagentes e materiais existentes, capaz de ser utilizado como suporte de catalisadores de metais de transição para RRO.

## **2.2 OBJETIVOS**

Desenvolver um método de síntese controlado de grafeno reduzido para utilização como suporte de catalisadores de reação de redução de oxigênio visando a aplicação em cátodos de baterias de sistema aberto.

## **2.3 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.3.1 Materiais, produtos químicos e instrumentação**

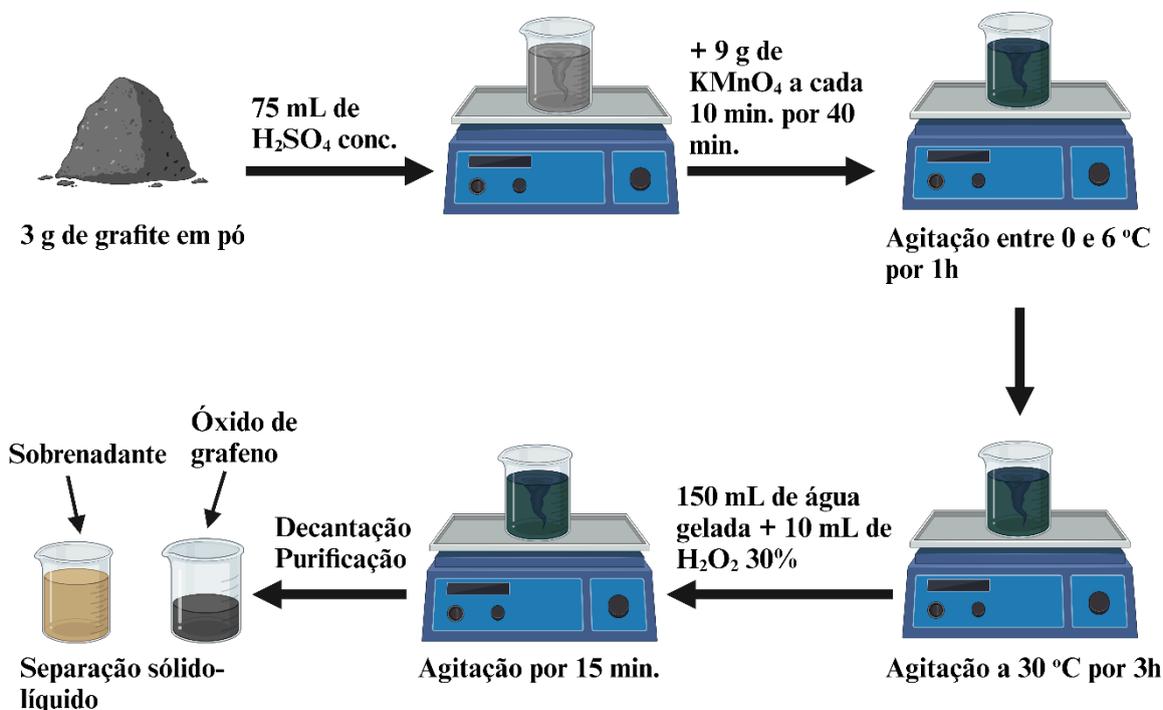
Pó de grafite (Synth), permanganato de potássio (ADV Farma), ácido sulfúrico 98% (Química Moderna), ácido clorídrico 37% (Química Moderna), glicose (Dinâmica), ácido ascórbico (Dinâmica), peróxido de hidrogênio 30% (Dinâmica), hidróxido de potássio 85% (Nuclear), álcool etílico absoluto (Nuclear), Náfion 5 wt% (Sigma Aldrich) foram os produtos químicos utilizados como recebidos sem qualquer purificação prévia.

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico. Água destilada pela SOLAB modelo SL-71/5 foi utilizada em todas as preparações das soluções químicas.

A solução de HCl foi preparada na concentração  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , enquanto que a solução de KOH foi preparada na concentração  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . A limpeza das vidrarias foi conduzida inicialmente com água purificada e detergente neutro, e posterior enxágue finalizado com água destilada.

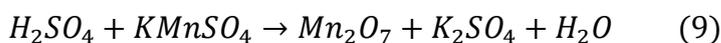
### 2.3.2 Síntese para produção do óxido de grafeno reduzido (rGO)

A partir da análise dos métodos existentes de obtenção do óxido de grafeno, foi possível projetar um meio alternativo (**Figura 4**) para produção deste material através de uma metodologia de síntese química simplificada, com adaptações ao método de YUAN *et al.*, (2021), visando a redução da quantidade de matérias primas, tempo e energia.

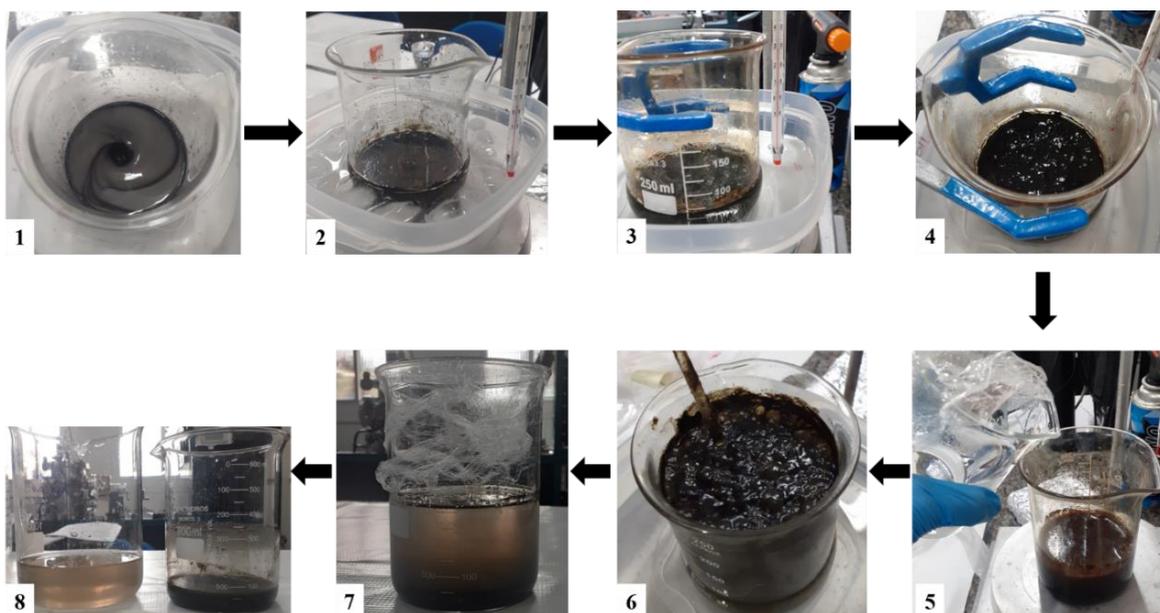


**Figura 4:** Ilustração esquemática para síntese do óxido de grafeno através do pó de grafite. Criado pela autora através do Biorender (2024).

O procedimento foi conduzido da seguinte forma: em uma preparação simples, 3 g de pó de grafite foi adicionado a 75 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado em um béquer e a mistura foi submetida a agitação por 30 minutos para promover a dispersão do pó. Em seguida, 9 g de KMnO<sub>4</sub> foi adicionado à suspensão gradualmente, uma vez a cada 10 minutos durante 40 minutos, em um banho-maria de água com cubos de gelo, estabelecendo um controle de temperatura entre 0° e 6 °C. Após o processo de adição do KMnO<sub>4</sub>, sua solubilização e a reação exotérmica (reação 9) que ocorre entre o oxidante KMnO<sub>4</sub> e o ácido H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foram controladas em um período de 1 h.

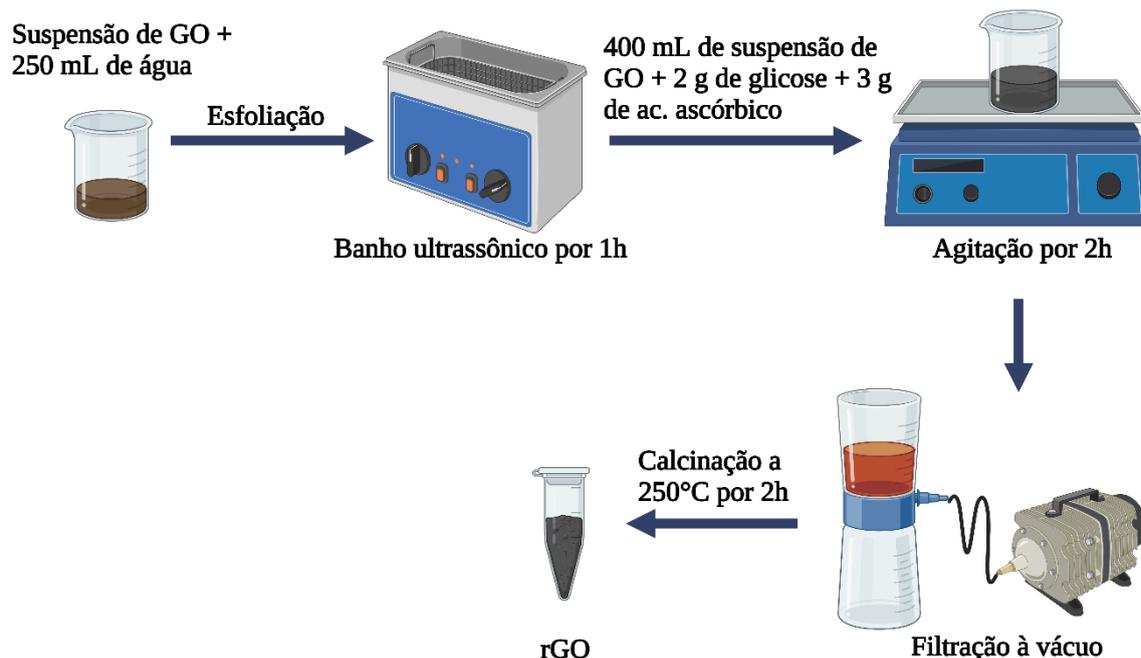


A mistura foi, posteriormente, aquecida a 30 °C sob agitação a 350 rpm, e a reação de oxidação foi mantida durante 3 h. A coloração passou de cinza cintilante para verde escuro devido à formação de produtos da oxidação dos reagentes. O sedimento resultante foi diretamente misturado com 150 mL de água gelada e 10 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% para extinguir a reação de oxidação e manteve-se em baixa agitação por 15 minutos. Durante esta etapa, a coloração tornou-se marrom escura, indicando a formação do óxido de grafeno. Em seguida, a separação sólido-líquido foi conduzida por decantação durante uma noite (aproximadamente 12 h). Finalmente, a suspensão marrom foi purificada de resíduos oxidantes em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> e lavada com água destilada para obtenção do produto final óxido de grafeno. Nesta etapa de lavagem, o precipitado foi obtido através de separação sólido-líquido por decantação durante 2 h. A solução de lavagem contendo resíduos de oxidante e ácidos, que constitui uma mistura de Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/MnO<sup>3+</sup>, K<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HCl foi coletada e reservada para neutralização e reciclo. Os registros do preparo do óxido de grafeno podem ser visualizados na **Figura 5**.



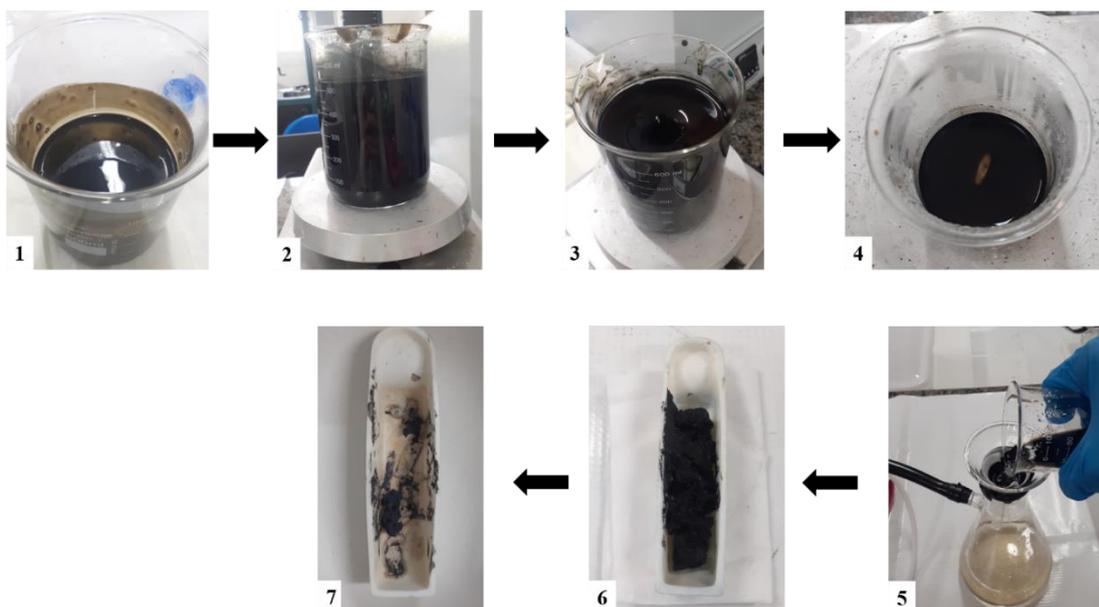
**Figura 5:** Preparo do pó de grafite para obtenção do GO. 1) Dispersão do pó de grafite em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc.; 2) adição do agente oxidante  $\text{KMnO}_4$ ; 3) controle de temperatura (entre 0 e 6 °C); 4) período de oxidação do pó de grafite por 3h a 30 °C; 5) adição de água destilada e  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%; 6) suspensão de coloração marrom de óxido de grafeno; 7) decantação durante a noite ( $\approx 12$  h); 8) separação sólido-líquido. Imagens registradas pela autora (2022).

O processo de síntese de redução do óxido de grafeno seguiu uma rota verde simplificada, de acordo com o demonstrado na **Figura 6**, utilizada por RAJPUROHIT *et al.*, (2019) com algumas adaptações.



**Figura 6:** Ilustração esquemática da síntese do GO para obtenção do rGO. Criado pela autora através do Biorender (2024).

Primeiramente, o GO previamente sintetizado foi disperso em 250 mL de água destilada e esfoliado através de um banho ultrassônico por 1 h. 2 g de glicose mais 3 g de ácido ascórbico foram adicionados a uma dispersão de 400 mL contendo óxido de grafeno previamente esfoliado sob agitação magnética durante 2 h. O produto residual da dispersão resultante foi lavado várias vezes com água destilada sob filtração à vácuo. Após a etapa de lavagem, o produto foi submetido à calcinação em forno mufla por 2 h a 250 °C em atmosfera de acordo com o referido na literatura (JO *et al.*, 2019). A taxa de aquecimento para preparo da amostra de rGO foi de 5 °C/minuto. Os registros do preparo do rGO podem ser visualizados na **Figura 7**.



**Figura 7:** Preparo do rGO através do GO previamente sintetizado. 1) GO esfoliado em banho ultrassônico por 1 h; 2) adição de glicose e ácido ascórbico a uma suspensão de GO com 250 mL de água destilada; 3) agitação por 2h; 4) mudança de aspecto e coloração da suspensão, de marrom para preto; 5) filtração à vácuo; 6) rGO em um cadinho de porcelana; 7) rGO após tratamento térmico. Imagens registradas pela autora (2022).

### 2.3.3 Caracterizações físico-químicas

Uma amostra do material sintetizado foi caracterizada e sua fase analisada utilizando-se a técnica de difração de raios X (DRX), onde as medidas foram realizadas em um difratômetro de raios X SHIMADZU, modelo Labx XRD 6000, operando com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda=0.15406$  nm), a tensão e a corrente no tubo de raios X foram de 30 kV e 30 mA, respectivamente, em valores de  $2\theta$  variando de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ .

Propriedades ópticas de absorvância do material sintetizado foram analisadas através de espectroscópio UV-vis da SHIMADZU, modelo UV2600, operando em esfera integradora com amostra de referência de BaSO $_4$ , variando de 200 a 800 nm. A perda de massa foi medida por analisador termogravimétrico TGA da SDT Q600 (TA Instruments, New Castle, Estados Unidos) em atmosfera de ar ( $100$  mL  $\text{min}^{-1}$ ) com taxa de aquecimento de  $5$   $^\circ\text{C}$   $\text{min}^{-1}$ .

As medidas de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais, e as demais medidas foram realizadas no Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos, localizados na Universidade Federal da Paraíba.

### 2.3.4 Medidas eletroquímicas

As medidas de voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e estudo em eletrodo de disco rotatório foram conduzidas utilizando um potenciostato Metrohm Autolab PGSTAT 204 interfaciado a um computador controlado pelo software NOVA 2.1.4. Um eletrodo de carbono vítreo (CV) do tipo EDR, previamente polido e com área geométrica de  $0.0314 \text{ cm}^2$ , um eletrodo de referência do tipo Ag|AgCl|KCl<sub>sat</sub> e um eletrodo auxiliar de platina, todos da marca Metrohm, foram utilizados na montagem da célula. O potencial do eletrodo foi varrido entre 0.0 a -0.6 V versus Ag/AgCl tanto para estudos comparativos à uma velocidade de varredura do potencial de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , como para estudos variando a velocidade de varredura entre 10 a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Antes de cada experimento, a solução de eletrólito suporte KOH 0.1 M foi purgada com N(g) durante estudos eletroquímicos envolvendo ausência de oxigênio durante 5 minutos. Para estudos envolvendo a presença de oxigênio, a solução foi saturada com O<sub>2</sub>(g) durante 20 minutos.

A tinta de catalisador seguiu um método simplificado proposto por FANG *et al.*, (2018): 4 mg de grafeno reduzido (rGO), 0.2 mL de água destilada, 0.5 mL de álcool etílico absoluto e 50  $\mu\text{L}$  de Náfion (5 wt%) foram dispersos em banho ultrassônico em uma suspensão homogênea durante 1 hora. Em seguida, 4  $\mu\text{L}$  da solução dispersa foi aplicada à superfície do eletrodo CV, previamente limpo, e seco em temperatura ambiente.

As medidas eletroquímicas foram conduzidas em uma célula eletroquímica de três eletrodos da Metrohm, como demonstrado na **Figura 8**.



**Figura 8:** Representação da célula eletroquímica composta por eletrodo auxiliar de platina (preto), eletrodo de trabalho de carbono vítreo (vermelho) e eletrodo de referência Ag/AgCl (azul). Imagens registradas pela autora (2022).

As medidas eletroquímicas, o preparo de soluções e ancoramento do catalisador foram também realizados no Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos, localizado na Universidade Federal da Paraíba. Os estudos envolvendo eletrodo de disco rotatório foram realizados no Laboratório de Eletroquímica na Universidade Federal do Maranhão.

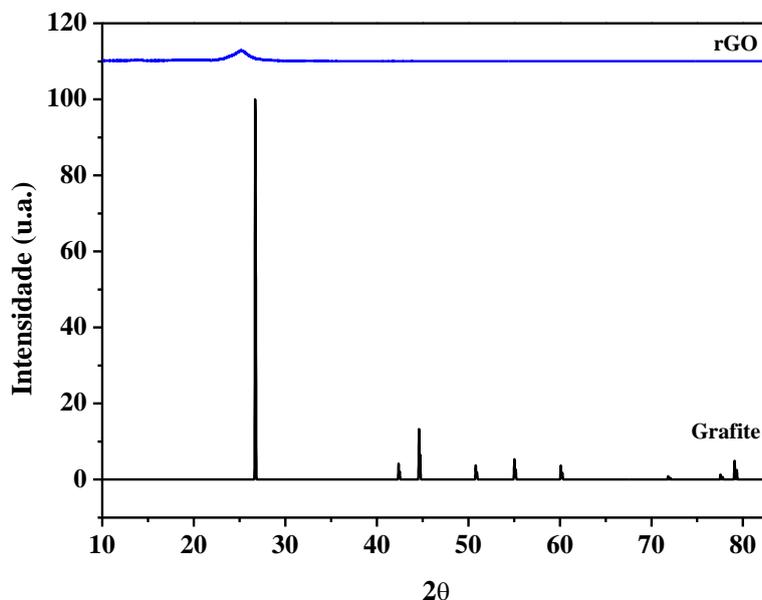
## **2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **2.4.1 Caracterizações físico-químicas do grafeno reduzido**

#### **2.4.1.1 Difração de raios X**

Para compreender a estrutura atômica e espaçamento das amostras de rGO e do pó de grafite, a difração de raios X foi realizada. A **Figura 9** mostra o padrão de difração de raios X da amostra de rGO, sintetizado a partir do grafite em pó como matéria prima. De acordo com o observado na literatura (EBRAHIMI NAGHANI *et al.*, 2023) o pó de grafite obedece a um padrão característico com um pico de difração agudo e de elevada intensidade em torno de  $26.7^\circ$ , com uma distância interplanar de aproximadamente  $3.35 \text{ \AA}$ . Em seguida

picos menores em torno de  $54.62^\circ$ ,  $74.8^\circ$  e  $79.24^\circ$ , que são característicos da estrutura cristalina hexagonal do material. Os picos confirmaram a estrutura do grafite obtido através da ficha catalográfica encontrada na literatura R090047 encontrada no banco de dados da RRUFF (HAZEN; MORISON, 2020).



**Figura 9:** Padrões de difração de raios X da amostra sintetizada de rGO e amostra comparativa de grafite.

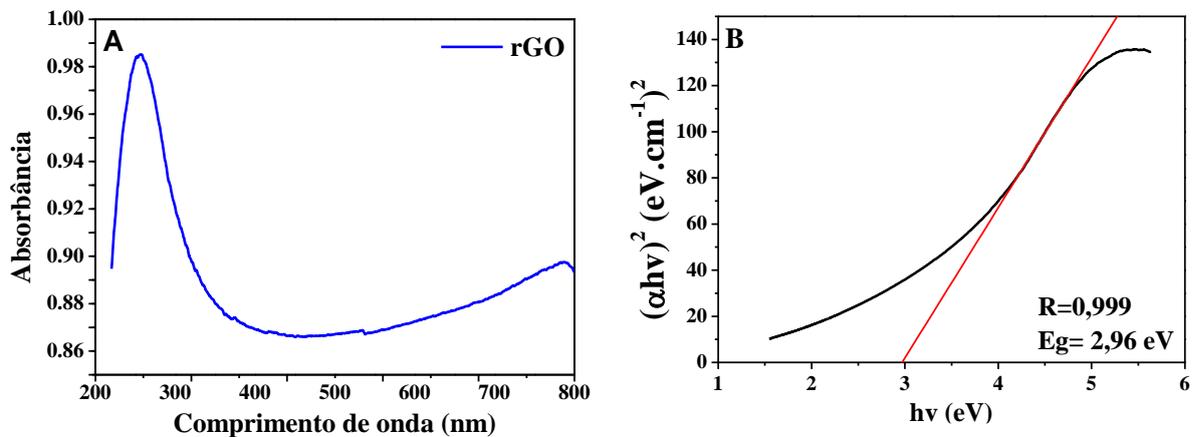
Devido ao processo de oxidação do grafite puro, foi possível notar um deslocamento significativo do pico principal de maior amplitude localizado em  $26.7^\circ$ , indicando que a estrutura do grafite sofreu modificações ao longo do processo de oxidação durante a síntese química. Além disso, o padrão de difração encontrado no plano (002) da amostra de rGO, onde foi observado um amplo pico de difração em torno de  $25.06^\circ$ , indicando de que o óxido de grafeno possivelmente sofreu um processo de redução. A presença dessa região amorfa na amostra sintetizada está relacionada a um mau ordenamento das folhas de grafite ao longo da direção do plano, e também, a presença de defeitos na rede de carbono (SIONG *et al.*, 2019). De acordo com os resultados observados, a distância interplanar calculada para a amostra de rGO foi de  $3.59 \text{ \AA}$ . O aumento do espaçamento encontrado para a amostra de rGO em relação ao pó de grafite se deve à presença de grupos funcionais contendo oxigênio provenientes da síntese realizada. Com o processo de redução do óxido de grafeno, o aumento da distância interplanar, ainda assim, não é tão proeminente devido à restaurações das ligações C=C. Estes resultados também indicaram que o padrão de difração atribuído a

esta amostra está de acordo com os analisados na literatura (JO *et al.*, 2019), (ASKARI *et al.*, 2021), (BULEDI *et al.*, 2022), (ABASZADE *et al.*, 2022).

#### 2.4.1.2 Espectroscopia UV-vis

As propriedades ópticas em termos de absorbância e energia de bandgap foram analisadas através de espectroscopia UV-vis, variando de 200 a 800 nm, como mostrado na **Figura 10**.

O espectro UV-vis da amostra de rGO apresenta absorção máxima em aproximadamente 255 nm, sugerindo que este comportamento corresponde às transições  $\pi$ - $\pi^*$  das ligações aromáticas C=C, C=O e C-O dos átomos do carbono grafítico presentes no óxido de grafeno (YU *et al.*, 2016), e a posição do pico também sugere uma elevada conjugação eletrônica das ligações  $\pi$  da estrutura do grafeno reduzido, indicando que o resultado apresentado está em boa concordância com a literatura (KARIMI-NAZARABAD *et al.*, 2021), (MALLIKARJUNA *et al.*, 2021).



**Figura 10:** A) Espectro UV-vis da amostra rGO. B) Diagrama de Tauc para a amostra rGO. Dados extraídos da Figura 10.

A energia óptica de band gap foi estimada utilizando o diagrama de Tauc (**Figura 10B**) através dos resultados extraídos da **Figura 10A** com a extrapolação da parte linear da curva obtida e interceptação do eixo  $h\nu$  (eV). Esta estimativa pode ser realizada através da seguinte relação (JIN *et al.*, 2020):

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m \quad (\text{equação 5})$$

Onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $B$  é uma constante de proporcionalidade determinada pelo índice de reflexão,  $h\nu$  é a energia do fóton,  $m = 2$  que corresponde a um valor atribuído a transições diretas permitidas, e  $E_g$  é a energia de *Band Gap*.

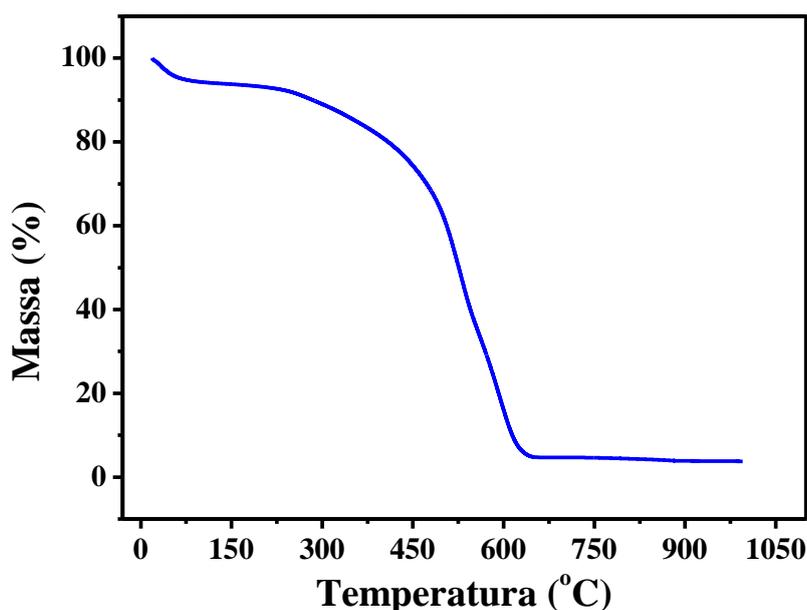
A energia de band gap foi então calculada através da equação 3 e o valor obtido foi de 2.96 eV para a amostra rGO, que por sua vez, está em boa aproximação com os resultados encontrados na literatura (**Tabela 1**), e evidencia um valor de energia menor do que valores encontrados para GO, devido ao processo de redução envolver a remoção de grupos oxigenados na amostra (EBRAHIMI NAGHANI *et al.*, 2023).

**Tabela 1:** Energia de band gap da amostra de rGO em comparação com amostras encontradas na literatura de referênica.

<b>Amostra</b>	<b><math>E_g</math> (eV)</b>	<b>Referências</b>
<b>rGO</b>	2.96	Este trabalho
<b>GO</b>	4.10	(IKRAM <i>et al.</i> , 2020)
<b>rGO</b>	3.18	(EBRAHIMI NAGHANI <i>et al.</i> , 2023)
<b>rGO</b>	2.9	(SIONG <i>et al.</i> , 2019)
<b>rGO(O/C-0.5)</b>	2.69	(JIN <i>et al.</i> , 2020)

#### 2.4.1.3 Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica da amostra de rGO foi investigada através de termogravimetria, até 1000 °C, em atmosfera de Ar<sub>(g)</sub>, de acordo com a curva observada na **Figura 11**. No início da curva é possível observar a primeira perda de massa, em torno de 6% até aproximadamente 150 °C, que está associado à eliminação de moléculas de água adsorvidas ao material (CHEN *et al.*, 2021).



**Figura 11:** Análise termogravimétrica da amostra rGO.

A etapa seguinte da curva apresenta um decaimento lento e contínuo, com uma inclinação que indica uma perda de massa de aproximadamente 13%, até a temperatura de 400 °C, o que sugere decomposição da estrutura do grafeno, e tais fenômenos também podem ser observados na literatura (RAJPUROHIT *et al.*, 2019). Quando a temperatura decorre de 400 °C a 700°C, é possível observar o decaimento abrupto da inclinação da curva, e a partir de 700°C em diante, a curva estabilizou, sugerindo que a massa do material rGO atingiu a completa decomposição.

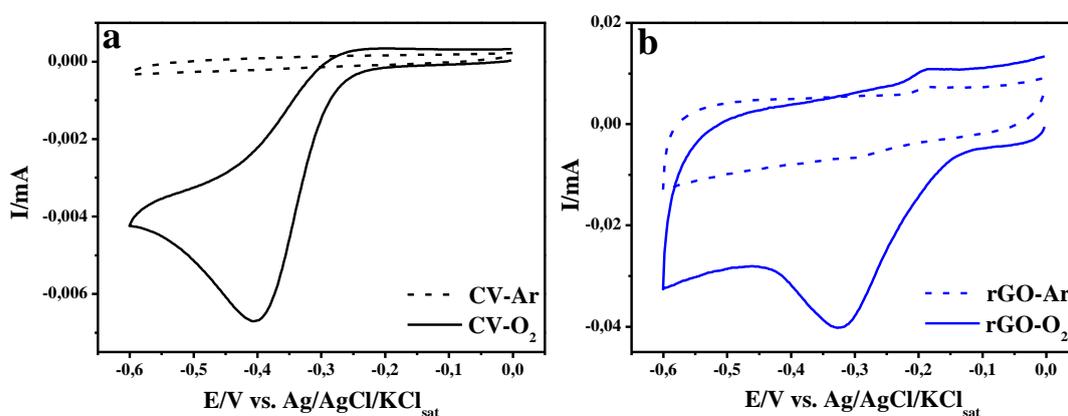
## 2.4.2 Caracterização eletroquímica do grafeno reduzido

### 2.4.2.1 Desempenho eletroquímico do grafeno reduzido em reação de redução de oxigênio

A **Figura 12** apresenta os voltamogramas cíclicos sobre eletrodo de carbono vítreo antes (**Figura 12.a**) e após modificação com rGO (**Figura 12.b**). As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em Ar<sub>(g)</sub> saturado em uma solução 0.1 mol L<sup>-1</sup> KOH assim como em seguida foi saturada com O<sub>2(g)</sub> a uma velocidade de varredura do potencial de 50 mV s<sup>-1</sup>.

As correntes do pico observadas para os eletrodos de carbono vítreo e rGO são de aproximadamente -0.00669 mA e -0.0382 mA a um potencial de pico de -0.40 V e -0.32 V, respectivamente. O comportamento da curva redox apresentado pelo eletrodo rGO na

presença de  $O_{2(g)}$  na **Figura 12.b**, em comparação ao eletrodo de carbono vítreo, indicou que após a modificação do eletrodo, houve um aumento acentuado na magnitude da corrente, assim como um deslocamento significativo do potencial inicial de reação para valores mais positivos, com uma diferença de aproximadamente 0.11 V. Estes resultados indicaram que o potencial inicial de redução de oxigênio, apresentado pelo eletrodo modificado com rGO (-0.144 V), com deslocamento mais positivo, sugere maior atividade catalítica para RRO em meio alcalino, uma vez que este comportamento eletroquímico pode ser observado na literatura (GOSWAMI *et al.*, 2018).



**Figura 12:** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de carbono vítreo (a) e rGO (b) registrados em solução KOH  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  na ausência e presença de  $O_{2(g)}$ , a uma velocidade de varredura do potencial de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Alguns valores encontrados na literatura de referência em comparação ao catalisador rGO podem ser visualizados na **Tabela 2**, sob os mesmos parâmetros eletroquímicos ou convertidos.

**Tabela 2:** Desempenho da atividade eletrocatalítica para RRO do catalisador rGO em comparação com valores de referência. Resultados obtidos a partir de curvas de voltametria cíclica, sob KOH  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  versus Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>, saturado com  $O_2$ .

Catalisadores	$E_{\text{inicial}}$ (V)	$E_{1/2}$ (V)	$I_D$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	Referências
rGO	-0.144	-0.320	-1.220	Este trabalho
NG	-0.115	-0.395	-1.065	(GHANBARLOU <i>et al.</i> , 2016)
NrGO800	-0.198	-0.200	-0.710	(LEMES <i>et al.</i> , 2019)
NPS-G-2-900	-0.198	-0.200	-0.913	(ZHENG <i>et al.</i> , 2019)
SN-rGO	-0.156	-0.216	-	(FAJARDO <i>et al.</i> , 2023)

Diante da necessidade de obtenção de maiores informações acerca do produto sintetizado, e também do seu comportamento eletrocatalítico como suporte para materiais à base de metais de transição, o Capítulo 4 apresenta, como parte crucial do projeto, a pesquisa relacionada a catalisadores de metais de transição suportados em grafeno reduzido visando a determinação e produção de materiais nanoestruturados a partir de sais de metais de transição. O método de síntese possibilitou a produção de um material controlado em seu tamanho e formato da partícula, e combinação promissora de metais para a formação de composto, a partir da formação de óxidos metálicos dopados com um metal que proporcione mais sítios ativos para catálise de reação de redução de oxigênio.

As caracterizações adicionais para investigar as propriedades eletroquímicas superficiais dos materiais envolveu o estudo de espectroscopia de impedância eletroquímica, estudo em eletrodo de disco rotatório através de curvas de polarização de estado estacionário. Além disso, medidas de cronoamperometria foram realizadas para acompanhamento dos perfis de corrente em função do tempo para verificar a estabilidade do catalisador.

## **2.5 CONCLUSÕES**

Neste Capítulo, rGO foi produzido através de uma simples combinação das técnicas de esfoliação química e tratamento térmico. As análises de difração de raios X, termogravimétrica e UV-vis foram essenciais para confirmar a presença do rGO, em termos de sua composição na amostra. Os voltamogramas cíclicos comparativos entre os eletrodos CV e rGO mostraram que, após modificação do eletrodo com rGO, a atividade catalítica para promover a RRO em solução alcalina foi significativamente superior, com uma diferença relevante de 0.11 V entre os potenciais iniciais de redução, assim como a magnitude das correntes de pico observadas, em torno de 0.03151 mA. A excelente atividade catalítica do rGO indicou que o procedimento de síntese afetou positivamente o desempenho do material, apresentando o benefício da simplicidade da síntese e possibilitando projeções de futuras produções deste material como suporte para melhorar a condutividade elétrica de metais de transição para aplicação em cátodos de células a combustível.

## **2.6 REFERÊNCIAS**

ABASZADE, R. G.; MAMEDOV, A. G.; BAYRAMOV, I. Y.; KHANMAMADOVA, E. A.; KOTSYUBYNSKY, V. O.; KAPUSH, O. A.; BOYCHUK, V. M.; GUR, E. Y. Structural and electrical properties of sulfur-doped graphene oxide/graphite oxide composite. **Physics**

**and Chemistry of Solid State**, [s. l.], v. 23, n. 2, p. 256–260, 2022.

ABBAS, M.; HAMEED, R. M. A.; AL-ENIZI, A. M.; THAMER, B. M.; YOUSEF, A.; EL-NEWEHY, M. H. Decorated carbon nanofibers with mixed nickel– manganese carbides for methanol electro-oxidation in alkaline solution. **international journal of hydrogen energy**, [s. l.], v. 46, n. 9, p. 6494–6512, 2021.

ADAIKALAM, K.; RAMESH, S.; SANTHOSHKUMAR, P.; KIM, H. S.; PARK, H.; KIM, H. MnO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with N and S co-doped graphene oxide bimetallic nanocomposite for hybrid supercapacitor and photosensor applications. **International Journal of Energy Research**, [s. l.], v. 46, n. 4, p. 4494–4505, 2022.

ASKARI, M. B.; SALARIZADEH, P.; DI BARTOLOMEO, A.; BEITOLLAHI, H.; TAJIK, S. Hierarchical nanostructures of MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> on reduced graphene oxide as a high-performance catalyst for methanol electro-oxidation. **Ceramics International**, [s. l.], v. 47, n. 11, p. 16079–16085, 2021.

BULEDI, J. A.; MAHAR, N.; MALLAH, A.; SOLANGI, A. R.; PALABIYIK, I. M.; QAMBRANI, N.; KARIMI, F.; VASSEGHIAN, Y.; KARIMI-MALEH, H. Electrochemical quantification of mancozeb through tungsten oxide/reduced graphene oxide nanocomposite: a potential method for environmental remediation. **Food and Chemical Toxicology**, [s. l.], v. 161, p. 112843, 2022.

CHEN, X.; LI, N.; RONG, Y.; HOU, Y.; HUANG, Y.; LIANG, W. β-Cyclodextrin functionalized 3D reduced graphene oxide composite-based electrochemical sensor for the sensitive detection of dopamine. **RSC advances**, [s. l.], v. 11, n. 45, p. 28052–28060, 2021.

COLLINS, G.; KASTURI, P. R.; KARTHIK, R.; SHIM, J.-J.; SUKANYA, R.; BRESLIN, C. B. Mesoporous carbon-based materials and their applications as non-precious metal electrocatalysts in the oxygen reduction reaction. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 439, p. 141678, 2023.

DASARI, B. L.; NOURI, J. M.; BRABAZON, D.; NAHER, S. Graphene and derivatives—Synthesis techniques, properties and their energy applications. **Energy**, [s. l.], v. 140, p. 766–778, 2017.

DHANDAPANI, E.; PRABHU, S.; DURAISAMY, N.; RAMESH, R. Bifunctional copper zinc bimetallic tungstate nanoparticles decorated reduced graphene oxide (CuZnWO<sub>4</sub>/rGO) for high-performance photocatalytic and supercapacitor application. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s. l.], v. 33, n. 11, p. 8446–8459, 2022.

DINESH, M. M.; HUANG, T.; YAO, S.; SUN, G.; MAO, S. Hafnium sulphide-carbon

nanotube composite as Pt support and active site-enriched catalyst for high performance methanol and ethanol oxidations in alkaline electrolytes. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 410, p. 204–212, 2019.

EBRAHIMI NAGHANI, M.; NEGHABI, M.; ZADSAR, M.; ABBASTABAR AHANGAR, H. Synthesis and characterization of linear/nonlinear optical properties of graphene oxide and reduced graphene oxide-based zinc oxide nanocomposite. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 13, n. 1, p. 1496, 2023.

FAJARDO, S.; OCÓN, P.; RODRÍGUEZ, J. L.; PASTOR, E. Co supported on N and S dual-doped reduced graphene oxide as highly active oxygen-reduction catalyst for direct ethanol fuel cells. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 461, p. 142053, 2023.

FANG, Y.; WANG, Y.; WANG, F.; SHU, C.; ZHU, J.; WU, W. Fe-Mn bimetallic oxides-catalyzed oxygen reduction reaction in alkaline direct methanol fuel cells. **RSC advances**, Englandv. 8, n. 16, p. 8678–8687, 2018.

GHANBARLOU, H.; ROWSHANZAMIR, S.; PARNIAN, M. J.; MEHRI, F. Comparison of nitrogen-doped graphene and carbon nanotubes as supporting material for iron and cobalt nanoparticle electrocatalysts toward oxygen reduction reaction in alkaline media for fuel cell applications. **International journal of hydrogen energy**, [s. l.], v. 41, n. 33, p. 14665–14675, 2016.

GOSWAMI, C.; HAZARIKA, K. K.; BHARALI, P. Transition metal oxide nanocatalysts for oxygen reduction reaction. **Materials Science for Energy Technologies**, [s. l.], v. 1, n. 2, p. 117–128, 2018.

HAZEN, R. M.; MORISON, S. M. An evolutionary system of mineralogy. Part I: Stellar mineralogy (> 13 to 4.6 Ga). **American Mineralogist**, [s. l.], v. 105, n. 5, p. 627–651, 2020.

HOSSAIN, S. T.; WANG, R. Electrochemical exfoliation of graphite: effect of temperature and hydrogen peroxide addition. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 216, p. 253–260, 2016.

HOSSEINZADEH, A.; BIDMESHKIPOUR, S.; ABDI, Y.; ARZI, E.; MOHAJERZADEH, S. Graphene based strain sensors: A comparative study on graphene and its derivatives. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 448, p. 71–77, 2018.

HU, J.; LI, Z.; ZHANG, A.; MAO, S.; JENKINSON, I. R.; TAO, W. Using a strong chemical oxidant, potassium ferrate (K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>), in waste activated sludge treatment: A review. **Environmental Research**, [s. l.], v. 188, p. 109764, 2020.

HU, Y.; SONG, S.; LOPEZ-VALDIVIESO, A. Effects of oxidation on the defect of reduced graphene oxides in graphene preparation. **Journal of colloid and interface science**, [s. l.],

v. 450, p. 68–73, 2015.

HUMMERS JR, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the american chemical society**, [s. l.], v. 80, n. 6, p. 1339, 1958.

IKRAM, M.; RAZA, A.; IMRAN, M.; UL-HAMID, A.; SHAHBAZ, A.; ALI, S. Hydrothermal synthesis of silver decorated reduced graphene oxide (rGO) nanoflakes with effective photocatalytic activity for wastewater treatment. **Nanoscale Research Letters**, [s. l.], v. 15, p. 1–11, 2020.

JALILI, M.; GHANBARI, H.; BELLAH, S. M.; MALEKFAR, R. High-quality liquid phase-pulsed laser ablation graphene synthesis by flexible graphite exfoliation. **Journal of materials science & technology**, [s. l.], v. 35, n. 3, p. 292–299, 2019.

JIN, Y.; ZHENG, Y.; PODKOLZIN, S. G.; LEE, W. Band gap of reduced graphene oxide tuned by controlling functional groups. **Journal of Materials Chemistry C**, [s. l.], v. 8, n. 14, p. 4885–4894, 2020.

JO, J.; LEE, S.; GIM, J.; SONG, J.; KIM, Sungjin; MATHEW, V.; ALFARUQI, M. H.; KIM, Seokhun; LIM, J.; KIM, J. Facile synthesis of reduced graphene oxide by modified Hummer's method as anode material for Li-, Na- and K-ion secondary batteries. **Royal Society open science**, Englandv. 6, n. 4, p. 181978, 2019.

KARIMI-NAZARABAD, M.; GOHARSHADI, E. K.; MEHRKHAH, R.; DAVARDOOSTMANESH, M. Highly efficient clean water production: reduced graphene oxide/graphitic carbon nitride/wood. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 279, p. 119788, 2021.

KIM, S.; SONG, Y.; TAKAHASHI, T.; OH, T.; HELLER, M. J. An aqueous single reactor arc discharge process for the synthesis of graphene nanospheres. **Small**, [s. l.], v. 11, n. 38, p. 5041–5046, 2015.

LEMES, G.; SEBASTIÁN, D.; PASTOR, E.; LÁZARO, M. J. N-doped graphene catalysts with high nitrogen concentration for the oxygen reduction reaction. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 438, p. 227036, 2019.

LIANG, Y.; WANG, H.; ZHOU, J.; LI, Y.; WANG, J.; REGIER, T.; DAI, H. Covalent hybrid of spinel manganese–cobalt oxide and graphene as advanced oxygen reduction electrocatalysts. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 134, n. 7, p. 3517–3523, 2012.

LIN, W.; LI, N.; HU, G.; LI, H. Hemin-intercalated layer-by-layer electropolymerized co-deposition of bisphenol A on carbon nanotubes for dual electrocatalysis towards ascorbate

oxidation and oxygen reduction. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 340, p. 135946, 2020.

MADURANI, K. A.; SUPRAPTO, S.; MACHRITA, N. I.; BAHAR, S. L.; ILLIYA, W.; KURNIAWAN, F. Progress in graphene synthesis and its application: history, challenge and the future outlook for research and industry. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, [s. l.], v. 9, n. 9, p. 93013, 2020.

MALLIKARJUNA, K.; REDDY, L. V.; AL-RASHEED, S.; MOHAMMED, A.; GEDI, S.; KIM, W. K. Green synthesis of reduced graphene oxide-supported palladium nanoparticles by *Coleus amboinicus* and its enhanced catalytic efficiency and antibacterial activity. **Crystals**, [s. l.], v. 11, n. 2, p. 134, 2021.

RAJPUROHIT, A. S.; PUNDE, N. S.; RAWOOL, C. R.; SRIVASTAVA, A. K. Fabrication of high energy density symmetric supercapacitor based on cobalt-nickel bimetallic tungstate nanoparticles decorated phosphorus-sulphur co-doped graphene nanosheets with extended voltage. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 371, p. 679–692, 2019.

SALEEM, H.; HANEEF, M.; ABBASI, H. Y. Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 204, p. 1–7, 2018.

SANDHIRAN, N.; GANAPATHY, S.; MANOHARAN, Y.; GANGULY, D.; KUMAR, M.; RAMANUJAM, K.; BALACHANDRAN, S. CuO–NiO binary transition metal oxide nanoparticle anchored on rGO nanosheets as high-performance electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. **Environmental Research**, [s. l.], v. 211, p. 112992, 2022.

SHI, Y.; CAI, J.; ZHANG, X.; LI, Z.; LIN, S. Promotional effects of trace Ni on its dual-functional electrocatalysis of Co/N-doped carbon nanotube catalysts for ORR and OER. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 47, n. 12, p. 7761–7769, 2022.

SINGH, R. K.; DOUGLIN, J. C.; JIANG, L.; YASSIN, K.; BRANDON, S.; DEKEL, D. R. CoO<sub>x</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-rGO Oxygen Reduction Catalyst for Anion-Exchange Membrane Fuel Cells. **Energies**, [s. l.], v. 16, n. 8, p. 3425, 2023.

SIONG, V. L. E.; LEE, K. M.; JUAN, J. C.; LAI, C. W.; TAI, X. H.; KHE, C. S. Removal of methylene blue dye by solvothermally reduced graphene oxide: a metal-free adsorption and photodegradation method. **RSC advances**, [s. l.], v. 9, n. 64, p. 37686–37695, 2019.

SUPPAN, G.; BRIONES-MACÍAS, M.; PAZMIÑO-ARIAS, E.; ZAMORA-LEDEZMA, C. Fabrication and Characterization of Metal-Free Composite Electrodes Based on Few-Layer-Graphene Nanoplatelets for Oxygen Reduction Reaction Applications. **physica status solidi (b)**, [s. l.], v. 258, n. 5, p. 2000515, 2021.

WANG, Ning; WANG, Nannan; TAN, L.; ZHANG, R.; ZHAO, Q.; WANG, H. Removal of aqueous As (III) Sb (III) by potassium ferrate (K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>): The function of oxidation and flocculation. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 726, p. 138541, 2020.

WOLF, S.; ROSCHGER, M.; GENORIO, B.; KOLAR, M.; GARSTENAUER, D.; BITSCHNAU, B.; HACKER, V. Ag-MnxOy on graphene oxide derivatives as oxygen reduction reaction catalyst in alkaline direct ethanol fuel cells. **Catalysts**, [s. l.], v. 12, n. 7, p. 780, 2022.

XIONG, J.; CHEN, X.; ZHANG, Yupan; LU, Y.; LIU, X.; ZHENG, Y.; ZHANG, Yongming; LIN, J. Fe/Co/N–C/graphene derived from Fe/ZIF-67/graphene oxide three dimensional frameworks as a remarkably efficient and stable catalyst for the oxygen reduction reaction. **RSC advances**, [s. l.], v. 12, n. 4, p. 2425–2435, 2022.

YU, H.; ZHANG, B.; BULIN, C.; LI, R.; XING, R. High-efficient synthesis of graphene oxide based on improved hummers method. **Scientific reports**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 36143, 2016.

YUAN, H.; YE, J.; YE, C.; YIN, S.; LI, J.; SU, K.; FANG, G.; WU, Y.; ZHENG, Y.; GE, M.; TANG, R.; FENG, G.; QU, Y.; ZHU, Y. Highly Efficient Preparation of Graphite Oxide without Water Enhanced Oxidation. **Chemistry of materials**, [s. l.], v. 33, n. 5, p. 1731–1739, 2021.

ZAABA, N. I.; FOO, K. L.; HASHIM, U.; TAN, S. J.; LIU, W.-W.; VOON, C. H. Synthesis of graphene oxide using modified hummers method: solvent influence. **Procedia engineering**, [s. l.], v. 184, p. 469–477, 2017.

ZHANG, R.; WANG, Z.; ZHU, L.; LV, W.; WANG, W. Phosphorus modification of cobalt–iron nanoparticles embedded in a nitrogen-doped carbon network for oxygen reduction reaction. **RSC advances**, [s. l.], v. 11, n. 16, p. 9450–9458, 2021.

ZHENG, X.; WU, J.; CAO, X.; ABBOTT, J.; JIN, C.; WANG, H.; STRASSER, P.; YANG, R.; CHEN, X.; WU, G. N-, P-, and S-doped graphene-like carbon catalysts derived from onium salts with enhanced oxygen chemisorption for Zn-air battery cathodes. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 241, p. 442–451, 2019.

### **CAPÍTULO 3. NANOFIOS DE MnO<sub>2</sub>-Ru SUPORTADOS EM rGO: UM EFICIENTE ELETROCATALISADOR PARA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO**

### 3.1 INTRODUÇÃO

As células a combustível são consideradas uma alternativa atraente para uma futura substituição de motores de combustão (WANG, X. X. *et al.*, 2019), e sob essas circunstâncias, novos produtos e o investimento em tecnologias que utilizam fontes de energia renováveis recebem crescente interesse no mercado atual, como o combustível metanol, motivando a utilização de Células de Combustível de Metanol Direto (DMFCs) e tecnologias relacionadas (FADZILLAH *et al.*, 2019).

Nos processos eletroquímicos que envolvem uma célula a combustível, o cátodo hospeda a RRO, tornando o desenvolvimento de eletrocatalisadores eficientes, especialmente aqueles que promovem a via de transferência de quatro elétrons ( $4 e^-$ ), imperativo para melhorar a eficiência de conversão de energia (LI *et al.*, 2019).

Embora os eletrocatalisadores de Pt sejam eficazes, sua escassez e elevado custo impulsionam a busca por alternativas acessíveis e de alto desempenho entre os nanomateriais baseados em metais de transição (ZHANG, L. *et al.*, 2022). Considerando isso, tem elevado o interesse no desenvolvimento de eletrocatalisadores alternativos utilizando metais de transição não preciosos como manganês, ferro, níquel e cobalto. Apesar destes esforços, estes metais de transição não alcançaram os níveis de desempenho exigidos para RRO devido à baixa condutividade, tornando necessário encontrar formas de melhorar a sua atividade em reações eletrocatalíticas e melhorar a sua eficiência (OSGOOD *et al.*, 2016).

No entanto, estudos sobre  $MnO_2$  mostraram excelente atividade e estabilidade eletrocatalítica para a RRO (ZHUANG *et al.*, 2021), (HE *et al.*, 2022). Além da característica atrativa de possuir três estados de oxidação, o  $MnO_2$  também é um material de baixo custo. Notavelmente, os investigadores demonstraram que o controle preciso sobre o tamanho e a forma de tais nanoestruturas tem um impacto profundo em suas propriedades (LI, Z. *et al.*, 2021), (MAI *et al.*, 2014).

Uma variedade de morfologias são possíveis neste cenário e resultados interessantes podem ser encontrados. WEI *et al.*, (2014) preparou nanoflocos ultrafinos de  $MnO_2$  com atividade de massa significativamente maior do que outros óxidos à base de manganês e nanocarbonos dopados com hidrogênio.

Han e colaboradores também investigaram os efeitos do controle morfológico do  $MnO_2$  e descobriram que as nanoflores exibiram desempenho eletrocatalítico superior para RRO em comparação aos nanofios. O número de elétrons transferidos para nanoflores de  $MnO_2$ , nanoflores misturadas com nanofios e estruturas de nanofios é 3.68, 3.31 e 3.00,

respectivamente (JING HAN *et al.*, 2020). Além disso, numerosos outros exemplos com diversas morfologias de MnO<sub>2</sub> podem ser encontrados na literatura além dos aqui mencionados (SIOW *et al.*, 2021).

Além disso, descobertas recentes demonstraram uma forte dependência das atividades de RRO em estruturas cristalográficas, em meio alcalino, seguindo a ordem de  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> > MnO<sub>2</sub> amorfo >  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> >  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> (MENG *et al.*, 2014). Seguindo esse conhecimento, um estudo realizado por YANG *et al.*, (2019) mostrou o impacto da morfologia e estrutura cristalina dos nanofios de  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, nanobastões de  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, nanofios de  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> e nanobastões de  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> para RRO. Entre as quatro estruturas unidimensionais (1D) distintas de MnO<sub>2</sub>, nanofios de  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> demonstraram propriedades eletrocatalíticas notavelmente superiores, atribuídas à sua estrutura cristalina única e maior área superficial.

Dada esta situação, os nanofios são altamente interessantes, uma vez que promovem caminhos de corrente direta, comprimento de difusão reduzido e elevada área superficial, tornando-os bons candidatos para questões eletroquímicas (MAI *et al.*, 2014). No entanto, uma lacuna existente na literatura dificulta uma compreensão abrangente destas questões relacionadas com a morfologia desses materiais.

É importante ressaltar que os materiais de MnO<sub>2</sub>, por si só, apresentam falta de desempenho mais eficiente em RRO. No entanto, o uso de técnicas de nanociência para manipular suas propriedades e a incorporação de pequenas quantidades de metais nobres além da Pt apresentam uma possibilidade atraente. Nessa perspectiva, a utilização de Ru NPs é uma abordagem promissora para RRO devido ao seu potencial de alta atividade catalítica, interessantes interações metal-suporte e menor custo (WANG, X. *et al.*, 2019). Além disso, incorporar uma pequena quantidade de rGO apresenta uma abordagem intrigante, aproveitando seus atributos excepcionais, como alta área superficial, estabilidade térmica, flexibilidade mecânica e excelente condutividade elétrica (DASARI *et al.*, 2017).

Neste caso, nanofios de MnO<sub>2</sub> decorados com NPs de Ru com diâmetro de ~13 nm foram preparados e utilizados para RRO. Notavelmente, a síntese do eletrocatalisador MnO<sub>2</sub>-Ru foi obtida através de um método simples que utilizou nanofios de MnO como modelos físicos para imobilização de Ru NPs, eliminando a necessidade de modificação prévia da superfície ou etapas de funcionalização. Esta abordagem facilitou a deposição uniforme de Ru NPs em toda a superfície do MnO<sub>2</sub>, influenciando também o seu desempenho. Após a otimização da relação entre o eletrocatalisador e rGO (MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO), o eletrocatalisador

apresentou um potencial inicial e um potencial de meia onda mais favoráveis para RRO do que rGO, MnO<sub>2</sub> e MnO<sub>2</sub>-Ru individualmente.

Os gráficos de Koutecky-Levich (K-L) verificaram que o MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO otimizado segue um mecanismo cinético de primeira ordem envolvendo 4 elétrons, indicando um processo de RRO altamente eficiente. Em seguida, a análise de Tafel demonstrou parâmetros cinéticos semelhantes aos do eletrocatalisador Pt/C 20 wt% comercial, enfatizando sua excelente atividade catalítica para RRO. Além disso, o material exibiu um grau de resiliência ao metanol sob condições de efeito cruzado. Consequentemente, esta pesquisa ofereceu perspectivas valiosas sobre a produção de catalisadores de RRO econômicos e eficazes como substitutos equivalentes para materiais convencionais baseados em Pt.

## 3.2 OBJETIVOS

Este trabalho buscou desenvolver materiais avançados baseados em metais de transição, utilizando MnO<sub>2</sub>-Ru suportado em rGO como eletrocatalisador para reação de redução de oxigênio (RRO) com capacidade de trabalhar com combustíveis renováveis como células a combustível de álcool direto (DAFC).

## 3.3 MATERIAL E MÉTODOS

### 3.3.1 Produtos químicos e reagentes

Os produtos químicos e reagentes utilizados para a síntese de rGO foram mencionados no **Capítulo 3**. Os produtos químicos de grau analítico sulfato de manganês monohidratado (MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, 99%), permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>, 99%), PVP (polivinilpirrolidona), borohidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>), etanol e tricloreto de rutênio (RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, 99.98% com base em metais vestigiais) foram provenientes da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EUA). Todos os reagentes foram utilizados conforme recebidos, sem qualquer purificação prévia, e as soluções foram preparadas com água deionizada (resistividade de 18.2 MΩ cm, Millipore, Billerica, EUA).

### 3.3.2 Sínteses do rGO e eletrocatalisador MnO<sub>2</sub>-Ru

A síntese de rGO foi descrita no **Capítulo 3**, tópico 3.3.2. Este material foi caracterizado e utilizado como suporte catalítico para o material MnO<sub>2</sub>-Ru.

A síntese de nanofios de MnO<sub>2</sub> foi realizada usando um método hidrotermal (DE LIMA *et al.*, 2022). Normalmente, 0.4 g de MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O e 1.0 g de KMnO<sub>4</sub> foram dissolvidos

em 30 mL de água deionizada. Em seguida, a solução resultante foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável revestida com Teflon de 100 mL, que foi aquecida e agitada a 140 °C por 19 horas. Posteriormente, foi deixado esfriar até a temperatura ambiente. Posteriormente, deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente. Os nanofios foram lavados três vezes com 15 mL de etanol e três vezes com 15 mL de água, utilizando centrifugação para separar o material e remover o sobrenadante a cada vez. Finalmente, os nanofios foram secos ao ar a 80 °C por 6 horas.

Os nanofios de MnO<sub>2</sub> preparados foram utilizados como suporte para Ru NPs. Em um procedimento típico, 40 mg de nanofios de MnO<sub>2</sub> e 13 mg de polivinilpirrolidona (PVP) foram adicionados a uma solução de 10 mL de etilenoglicol (EG). A suspensão resultante foi transferida para um balão de fundo redondo de 25 mL e agitada vigorosamente a 90 °C por 20 min. Posteriormente, 1 mL de uma solução 120 mM de NaBH<sub>4(aq)</sub> e 2 mL de uma solução 24 mM de RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O foram adicionados sequencialmente ao frasco de reação. A mistura foi agitada vigorosamente por mais uma hora para produzir o eletrocatalisador MnO<sub>2</sub>-Ru. Em seguida, o material foi lavado três vezes com 15 mL de etanol e 15 mL de água, utilizando centrifugação a 6.000 rpm por 5 min e retirada do sobrenadante. O material resultante foi seco e armazenado.

### 3.3.3 Caracterizações dos materiais

A morfologia do eletrocatalisador foi analisada usando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) através de um microscópio JEOL JSM 7100F (JEOL, Tóquio, Japão) a 15 kV e Microscopia de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) com um microscópio JEOL JEM 2100F (JEOL, Tóquio, Japão) a 200 kV. Os mapeamentos elementares foram realizados com espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) no modo STEM. Para preparar amostras para microscopia, lançamos suspensões de isopropanol dos materiais em pastilhas de silício (para análise SEM) e grades de cobre revestidas com carbono (para análise HRTEM), seguidas de secagem ambiente.

O conteúdo metálico do eletrocatalisador foi quantificado através de espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) utilizando equipamento Arcos (SPECTRO Analytical Instrument, Kleve, Alemanha). Os espectros de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foram obtidos utilizando um espectrômetro Scientia Omicron + equipado com um analisador hemisférico EA 125 e uma fonte de raios X monocromática XM 100 (Scientia Omicron, Uppsala, Suécia), operando em Al K $\alpha$  (1486.7

eV) . O processamento dos dados foi realizado no software CasaXPS versão 2.3.15 (Casa Software Ltd., Teignmouth, Reino Unido). A espectroscopia Raman foi realizada utilizando o espectrômetro Witec Alpha 300R UHTS 300VIS (Oxford Instruments, Abingdon, Reino Unido) com comprimento de onda nominal de excitação do laser de 532 nm. As curvas termogravimétricas foram obtidas utilizando equipamento SDT Q600 (TA Instruments, New Castle, Estados Unidos) em atmosfera de ar ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ) com taxa de aquecimento de  $5 \text{ °C min}^{-1}$ .

### 3.3.4 Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula rotatória utilizando um equipamento de rotação PINE MSR<sub>X</sub> conectado a um potenciostato Metrohm Autolab PGSTAT 128 N com software NOVA® versão 2.1.4. Um eletrodo de carbono vítreo de disco rotatório modificado (CV;  $A = 0.196 \text{ cm}^2$ ) foi utilizado como eletrodo de trabalho, e Ag|AgCl|KCl<sub>sat</sub> e um fio de platina foram utilizados como eletrodos de referência e auxiliar, respectivamente. As medições de voltametria cíclica (VC) foram realizadas em um potencial de eletrodo varrido entre +0.2 a -0.7 V versus Ag|AgCl|KCl<sub>sat</sub> a uma velocidade de varredura do potencial de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  em solução de eletrólito suporte KOH  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . A solução de eletrólito foi purgada com N<sub>2(g)</sub> em estudos eletroquímicos envolvendo ausência de oxigênio por 10 min; para estudos envolvendo oxigênio, a solução foi saturada com O<sub>2(g)</sub> por 30 min.

O eletrodo de disco rotatório foi submetido à análise eletroquímica sob diferentes rotações do eletrodo e modificações dos materiais rGO, Pt/C 20 wt% e MnO<sub>2</sub>-Ru foram comparadas. O potencial do eletrodo foi varrido entre +0.2 a -0.7 V versus Ag|AgCl|KCl<sub>sat</sub> para estudos variando a velocidade de rotação de 400 a 2500 rpm. As análises do eletrodo de disco rotativo com diferentes taxas de rotação foram realizadas para calcular o número de elétrons envolvidos no processo.

As análises em eletrodo de disco rotatório com diferentes taxas de rotação foram realizadas para calcular o número de elétrons envolvidos no processo de redução do oxigênio através dos coeficientes angulares ( $B \omega^{1/2}$ ) obtidos nas curvas de Koutecky-Levich de acordo com as **Equações 1 e 2** mencionadas no tópico 1.5.2 do **Capítulo 1**:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_K} + \frac{1}{I_D} = \frac{1}{I_K} + \frac{1}{B \omega^{1/2}} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde  $I$  é a densidade da corrente de disco,  $I_K$  é a densidade da corrente cinética e  $I_D$  é a densidade de corrente de Levich, que representa a corrente difusional limite, que pode ser expressa pela **Equação 2**:

$$I_D = B\omega^{1/2} = \left(0,20nFAD_0^{2/3}C_0\nu^{-1/6}\right)\omega^{1/2} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde  $n$  corresponde ao número de elétrons envolvidos,  $A$  é a área geométrica do eletrodo ( $0.196 \text{ cm}^2$ ),  $C_0$  corresponde a concentração de  $\text{O}_2$  dissolvida na solução ( $1.1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ ),  $D_0$  é o coeficiente de difusão do  $\text{O}_2$  ( $1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ),  $F$  é a constante de Faraday ( $96487 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $\nu$  é a viscosidade cinemática da solução de eletrólito ( $1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) e  $f$  corresponde à velocidade de rotação em rpm. Para análise de dados em eletrodo de disco rotatório, três parâmetros cinéticos não eletroquímicos, como  $D_0$ ,  $\nu$  e  $C_0$ , devem ser precisamente conhecidos. Todos esses parâmetros são dependentes da temperatura. Seus valores também são ligeiramente dependentes do eletrólito utilizado (XU *et al.*, 2022).

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas no Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos, localizado na UFPB, utilizando um potenciostato Metrohm Autolab PGSTAT 204 interfaciado a um computador controlado pelo software NOVA 2.1.4.

Estudos de durabilidade e de metanol crossover, através de cronoamperometria, foram realizados em um potencial de  $-0.3 \text{ V}$ , e o teste de durabilidade foi realizado a uma taxa de rotação de  $1600 \text{ rpm}$ . As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas em uma faixa de frequência de  $0.1$  a  $100.000 \text{ Hz}$  em solução de ferro/ferricianeto como sonda redox.

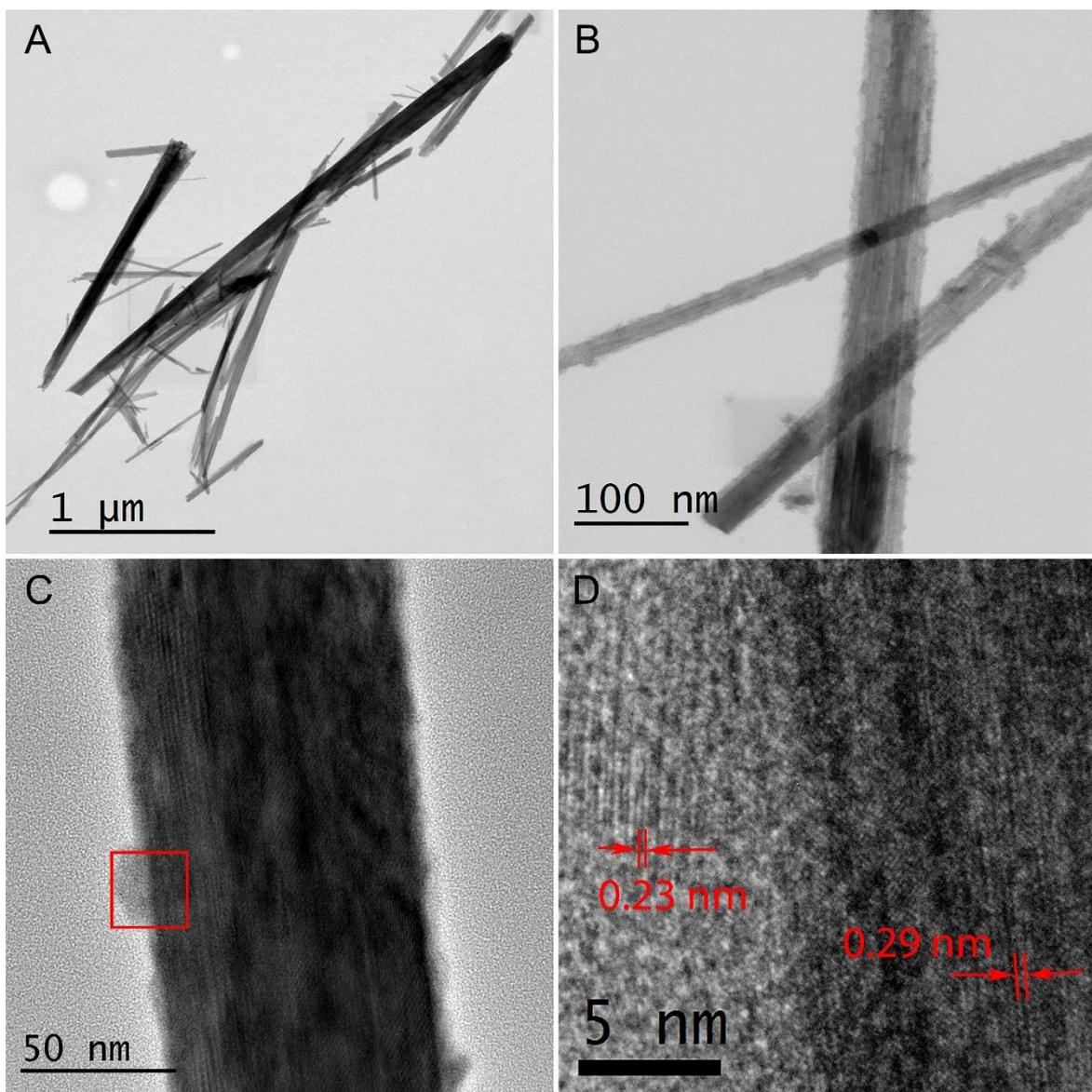
A preparação da tinta eletrocatalítica seguiu um método de dispersão ultrassônica proposto por FANG *et al.*, (2018). Mais precisamente, foram adicionados  $5 \text{ mg}$  do eletrocatalisador  $\text{MnO}_2\text{-Ru}$  a  $0.2 \text{ mL}$  de água destilada,  $0.5 \text{ mL}$  de álcool etílico absoluto e  $50 \mu\text{L}$  de Nafion ( $5 \text{ wt}\%$ ). Em seguida, a mistura foi dispersa em banho ultrassônico para obter uma suspensão homogênea por  $2 \text{ h}$ . O mesmo método de preparação de tinta foi realizado para o material rGO e Pt/C  $20 \text{ wt}\%$  para fins comparativos. Estudos comparativos foram realizados preparando tintas eletrocatalisadoras em diferentes proporções de  $\text{MnO}_2\text{-Ru}$  e rGO ( $9:1$ ,  $8:2$ ,  $7:1$ ,  $6:4$ ,  $5:5$ ) para identificar o melhor desempenho eletrocatalítico para a RRO em comparação com o eletrocatalisador Pt/C  $20 \text{ wt}\%$ . Em seguida,  $20 \mu\text{L}$  da solução

dispersa foi depositada sobre a superfície vítrea do eletrodo de carbono, previamente limpa e seca em temperatura ambiente.

### 3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.4.1 Caracteriações físico-químicas do MnO<sub>2</sub>-Ru

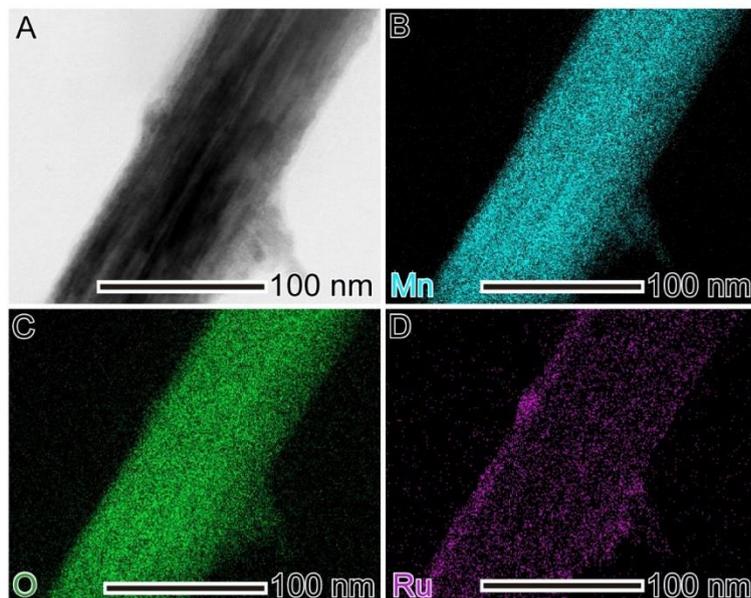
A investigação começou com a síntese de nanofios de MnO<sub>2</sub> utilizando uma abordagem hidrotermal controlada (140 °C por 19 h), uma vez que as condições de reação podem afetar diretamente a morfologia do material. O procedimento proporcionou nanoestruturas bem definidas com diâmetro de  $34 \pm 5$  nm e comprimento  $> 1$   $\mu$ m, conforme representado por imagens STEM em diferentes ampliações na **Figura 13A-B**. Posteriormente, os nanofios de MnO<sub>2</sub> preparados foram empregados como suporte para o crescimento por nucleação de nanopartículas de Ru (Ru NPs) sem a necessidade de qualquer modificação ou funcionalização de superfície. Foi utilizada uma solução de RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O como precursor metálico, PVP como estabilizador, BH<sup>4+</sup><sub>(aq)</sub> como agente redutor e EG como solvente. As imagens STEM (**Figura 13A-B**) mostram que os nanofios foram decorados com sucesso pelas nanopartículas de Ru na superfície. As imagens HRTEM (**Figuras 13C e D**) exibem a deposição de Ru NPs cristalinos na superfície dos nanofios de MnO<sub>2</sub>. A distância interplanar das Ru NPs foi medida como 0.23 nm, o que está de acordo com o valor do plano (100) do Ru, e a distância entre os planos atômicos dos nanofios é de 0.29 nm, correspondendo ao plano (001) de  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>. O histograma da distribuição de tamanho de Ru NPs, conforme mostrado na **Figura S1** (Apêndice), revela uma distribuição uniforme de Ru NPs, com diâmetro médio de  $13 \pm 6$  nm. Desta forma, o eletrocatalisador preparado foi designado como MnO<sub>2</sub>-Ru.



**Figura 13:** (A) imagem STEM de baixa ampliação e (B) alta ampliação e (C, D) imagens HRTEM de nanofios de MnO<sub>2</sub> decorados com Ru NPs. O espaçamento de rede de 0.29 nm do nanofio corresponde ao plano (001) do β-MnO<sub>2</sub> e 0.23 nm corresponde ao plano (100) do Ru.

O mapeamento elementar foi realizado para entender melhor a distribuição de Ru NPs sobre a superfície de suporte (**Figura 14**). Pode-se notar na **Figura 14A** a imagem STEM capturada de uma área específica próxima à borda de um nanofio, o que demonstra a superfície irregular do suporte. Os resultados do mapeamento elementar STEM-EDS de Mn, O e Ru (**Figura 14B-D**) confirmaram que os nanofios são MnO<sub>2</sub>, e o sinal de Ru é muito mais presente na borda do nanofio. O resultado concorda bem que as Ru NPs estão na superfície dos nanofios de MnO<sub>2</sub>, uma vez que o efeito geométrico resulta em um forte sinal de Ru em sua fronteira. Estes resultados mostraram que a síntese do eletrocatalisador foi

bem sucedida. De acordo com os resultados das análises ICP-OES, pode-se confirmar que o electrocatalisador contém 2.0% em peso de Ru.

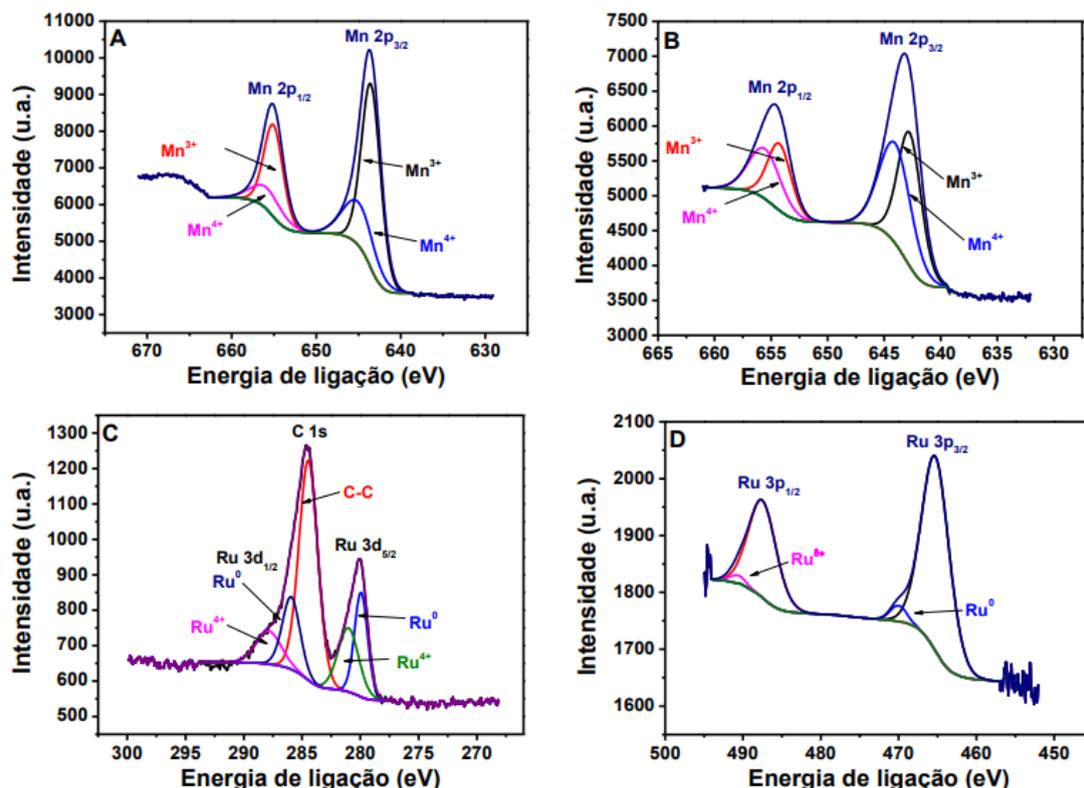


**Figura 14:** (A) Imagem STEM de campo claro e mapeamento elemental por EDS de (B) Mn (azul), (C) O (verde) e (D) Ru (roxo) do electrocatalisador preparado  $\text{MnO}_2\text{-Ru}$ .

Após investigação dos atributos físicos do electrocatalisador através da análise de imagem, sua composição química superficial foi determinada usando XPS. Os espectros de alta resolução foram deconvolucionados usando um ajuste de pico Gaussiano-Lorentziano. Assim, começando com a análise das espécies de Mn, os espectros XPS de Mn 2p para ambos os nanofios de  $\text{MnO}_2$  puro (**Figura 15A**) e o electrocatalisador  $\text{MnO}_2\text{-Ru}$  (**Figura 15B**) foram equipados com quatro picos distintos, dois deles atribuídos ao  $\text{Mn}^{3+}$  e os outros dois ao  $\text{Mn}^{4+}$ . Precisamente, os nanofios de  $\text{MnO}_2$  puro apresentam  $\text{Mn}^{3+}$  (Mn 2p3/2 = 643.6 e Mn 2p1/2 = 655.3 eV) e  $\text{Mn}^{4+}$  (Mn 2p3/2 = 645.3 e Mn 2p1/2 = 656.4 eV) em energias de ligação ligeiramente diferentes do  $\text{MnO}_2\text{-Ru}$ :  $\text{Mn}^{3+}$  (Mn 2p3/2 = 642.8 e Mn 2p1/2 = 654.4 eV) e  $\text{Mn}^{4+}$  (Mn 2p3/2 = 644.3 e Mn 2p1/2 = 655.7 eV) (WANG, M. *et al.*, 2018).

A **Figura 15C** ilustra as linhas Ru 3d e C 1s do electrocatalisador. O pico em 284.6 eV é atribuído ao carbono adventício. Notavelmente, picos distintos correspondentes a  $\text{Ru}^0$  (279.9, 285.9 eV) e  $\text{Ru}^{4+}$  (281.2 e 287.9 eV) foram identificados. No entanto, a presença de  $\text{Ru}^{5+}$  não passou despercebido; assim, as espécies oxidadas serão denotadas como  $\text{Ru}^{\delta+}$ . A análise de nível central do Ru 3p forneceu percepções adicionais sobre a coexistência de diferentes espécies de Ru no electrocatalisador (**Figura 15D**). O material exibiu valores de

nível central para  $\text{Ru}^0$  de  $3p_{3/2} = 461.4 \text{ eV}$  e  $3p_{1/2} = 483.7 \text{ eV}$ , enquanto os estados  $\text{Ru}^{4+}$  mostraram  $3p_{3/2} = 466.4 \text{ eV}$  e  $3p_{1/2} = 486.7 \text{ eV}$  (DE ALMEIDA *et al.*, 2023).



**Figura 15:** Espectros XPS de alta resolução Mn 2p de A) nanofios de  $\text{MnO}_2$  e B) eletrocatalisador  $\text{MnO}_2\text{-Ru}$ . C) Espectros C 1s e Ru 3d e D) Espectro Ru 3p do mesmo material.

Embora o eletrocatalisador contenha uma pequena quantidade de Ru (2.0 wt%), foi idealizado reduzir ainda mais os custos e a dependência desse metal precioso. Desta maneira, esperávamos aumentar a atividade eletrocatalítica e cinética, melhorar a estabilidade e aumentar a área superficial incorporando o rGO sintetizado ao eletrocatalisador  $\text{MnO}_2\text{-Ru}$ .

Caracterizações adicionais foram realizadas para confirmar o sucesso da síntese de rGO, assim como corroborar com as realizadas anteriormente, mencionadas no **Capítulo 3**. A **Figura S2** mostra o espectro Raman típico de rGO com três bandas distintas. A intensa banda D, localizada em  $1350 \text{ cm}^{-1}$ , está relacionada a defeitos na estrutura do grafeno, abrangendo rupturas de simetria dentro dos átomos de carbono do tipo  $sp^2$ . Esses defeitos podem ocorrer dentro do plano, indicando defeitos pontuais, ou nas bordas da estrutura do grafeno (DÍEZ-BETRIU *et al.*, 2013).

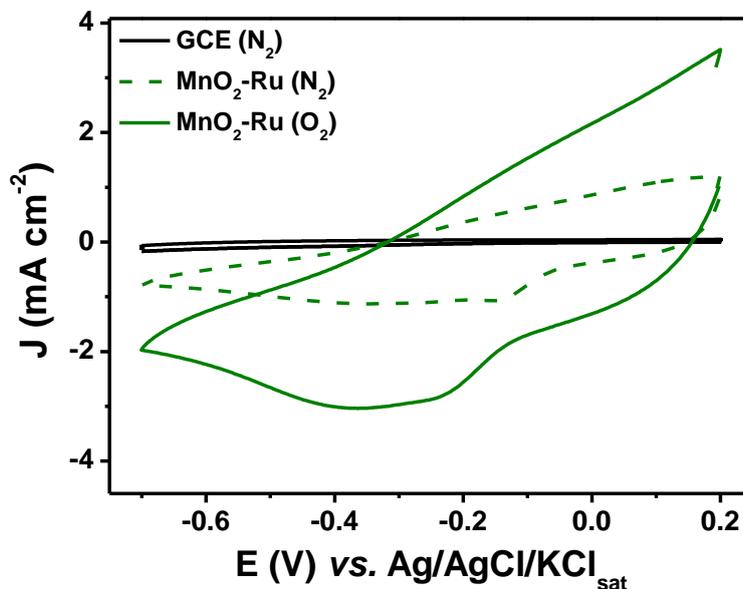
A intensidade significativa da banda D observada pode ser atribuída a defeitos de Stone-Wales ou formação de ilhas de grafeno, ambos emergentes durante a síntese de rGO (EIGLER; HIRSCH, 2014). Observou-se também uma banda G menos intensa, centrada em  $1580\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde aos modos de estiramento das ligações C=C presentes nas estruturas grafíticas. Foi possível identificar que os picos acentuados observados sugerem que a redução foi realizada de forma eficaz. Além disso, uma banda localizada em  $2700\text{ cm}^{-1}$  é reconhecida como banda 2D, que está associada ao arranjo estrutural dentro do plano bidimensional dos derivados de grafeno (NAGAOKA *et al.*, 2021).

Análise termogravimétrica também foi realizada na amostra rGO (**Figura 11, Capítulo 3**). O perfil apresentou três eventos distintos de perda de massa: i) até  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que corresponde a 6% do peso total e está relacionado à água adsorvida na amostra rGO (FARIVAR *et al.*, 2021); ii) entre  $150$  e  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , correspondente a 13% da perda de massa, está atribuída à eliminação de grupos oxigenados na estrutura rGO e queima de carbonos  $\text{sp}^3$  (muito comum em ilhas de grafeno, corroborando com os dados obtidos pelo Raman) (FARIVAR *et al.*, 2021); iii) entre  $400$  e  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que está relacionada à queima da estrutura de grafite do grafeno presente no rGO, correspondendo a aproximadamente 75% da perda de massa do material (MEHL *et al.*, 2014). Assim, nossos esforços para preparar o rGO foram bem sucedidos, e este material foi utilizado como suporte catalítico para o material  $\text{MnO}_2\text{-Ru}$ , conforme à proposição pretendida. Quando ambos os materiais foram combinados, o eletrocatalisador projetado foi denominado  $\text{MnO}_2\text{-Ru/rGO}$ .

### 3.4.2 Desempenho eletroquímico do $\text{MnO}_2\text{-Ru}$ para reação de redução de oxigênio

Após investigação das propriedades físico-químicas dos materiais sintetizados rGO e  $\text{MnO}_2\text{-Ru}$ , estudos preliminares de VC para o eletrodo  $\text{MnO}_2\text{-Ru}$  foram conduzidas, que, por sua vez, ajudou a determinar a janela de potencial adequada para experimentos subsequentes e analisar a atividade catalítica deste material para RRO em meio alcalino. As medidas envolveram o CV, sob saturação de  $\text{N}_{2(\text{g})}$ , e eletrodo CV modificado com  $\text{MnO}_2\text{-Ru}$ , sob saturação de  $\text{N}_{2(\text{g})}$  e  $\text{O}_{2(\text{g})}$ , o que ajudou a confirmar o sucesso da ancoragem do catalisador à superfície do eletrodo CV. Todas as medidas foram realizadas a uma taxa de varredura do potencial de  $50\text{ mV s}^{-1}$ , usando uma solução de  $\text{KOH } 0.1\text{ mol L}^{-1}$ . Conforme visto na **Figura 16**, as linhas tracejadas representando a curva redox do eletrodo CV (preto) e CV modificado com  $\text{MnO}_2\text{-Ru}$  (verde) saturado com  $\text{N}_2$  indicaram que após a modificação houve um aumento intenso na magnitude da corrente. O pico apresentado corresponde aos

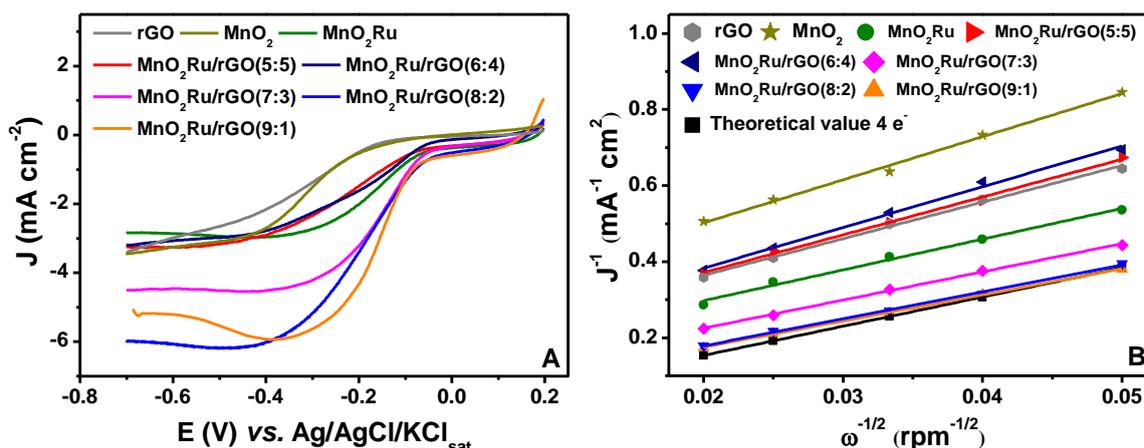
processos redox do óxido de manganês (WOLF *et al.*, 2022). Os picos redox do Ru não são visíveis, pois ocorrem em potenciais mais positivos, o que poderia potencialmente sobrecarregar o eletrodo (GRIMMER *et al.*, 2016). No entanto, a presença da espécie Ru no electrocatalisador através de imagens e análise XPS foi confirmada.



**Figura 16:** Voltamograma cíclico do CV (GCE) liso e CV modificado com o electrocatalisador  $\text{MnO}_2\text{-Ru}$ , registrado em solução de  $\text{KOH}$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  a uma velocidade de varredura do potencial de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . A saturação da solução com  $\text{N}_{2(\text{g})}$  e  $\text{O}_{2(\text{g})}$  está indicada no gráfico.

Além disso, as curvas redox do CV modificado com  $\text{MnO}_2\text{-Ru}$  na presença de  $\text{O}_{2(\text{g})}$  (linha verde) revelaram a RRO através do aumento da corrente de pico de redução de oxigênio. Notavelmente, o eletrodo  $\text{MnO}_2\text{-Ru}$ , na presença de  $\text{O}_{2(\text{g})}$ , apresentou um pico de redução significativamente intenso, cuja densidade de corrente foi de aproximadamente  $-3.01 \text{ mA cm}^{-2}$ , enquanto que, o mesmo eletrodo, quando saturado com  $\text{N}_{2(\text{g})}$ , apresentou um valor de densidade de corrente de  $-0.21 \text{ mA cm}^{-2}$ . Os resultados observados sugerem uma atividade catalítica promissora do catalisador  $\text{MnO}_2\text{-Ru}$  para redução de oxigênio em meio alcalino.

Para investigar mais precisamente o desempenho electrocatalítico da RRO, medidas de voltametria linear (VL) foram registradas sob uma velocidade de rotação de  $1600 \text{ rpm}$  em solução de  $\text{KOH}$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  (**Figura 17A**).



**Figura 17:** A) Curvas de polarização registradas com diferentes razões de MnO<sub>2</sub>-Ru e rGO a 1600 rpm, 10 mV s<sup>-1</sup> e solução de KOH 0.1 mol L<sup>-1</sup> saturada com O<sub>2(g)</sub>. B) Gráficos K-L correspondentes para os electrocatalisadores usados em A).

Todavia, foram incluídos diferentes quantidades de rGO (isto é, diferentes proporções MnO<sub>2</sub>-Ru:rGO – 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, respectivamente) para avaliar o efeito do rGO no catalisador em termos de suporte catalítico, e otimização do processo reacional em tais estudos. Os dados compilados estão disponíveis na **Tabela 3**.

**Tabela 3:** Desempenho eletroquímico para a RRO dos nanofios de MnO<sub>2</sub>, rGO, MnO<sub>2</sub>-Ru e MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO em diferentes proporções. Resultados obtidos a partir de curvas VL a 1600 rpm, eletrólito suporte de KOH 0.1 mol L<sup>-1</sup> saturado com O<sub>2(g)</sub>.

	MnO <sub>2</sub>	rGO	MnO <sub>2</sub> - Ru	MnO <sub>2</sub> - Ru/rGO (9:1)	MnO <sub>2</sub> - Ru/rGO (8:2)	MnO <sub>2</sub> - Ru/rGO (7:3)	MnO <sub>2</sub> - Ru/rGO (6:4)	MnO <sub>2</sub> - Ru/rGO (5:5)
<b>E<sub>onset</sub> (V)</b>	-0.150	-0.153	-0.054	-0.061	-0.054	-0.063	-0.066	-0.085
<b>E<sub>1/2</sub> (V)</b>	-0.400	-0.400	-0.312	-0.300	-0.173	-0.249	-0.378	-0.395
<b>J<sub>L</sub> (mA cm<sup>-2</sup>)</b>	-3.061	-2.654	-2.950	-5.373	-6.164	-4.517	-2.488	-3.25
<b>n</b>	3.00	3.19	3.79	4.40	4.33	4.14	2.86	3.08

É possível notar que o potencial inicial (E<sub>onset</sub>) dos nanofios de MnO<sub>2</sub> e rGO são semelhantes (-0.150 e -0.153 V, respectivamente); entretanto, MnO<sub>2</sub>-Ru e todos os catalisadores trabalhados com as proporções de MnO<sub>2</sub>-Ru e rGO (MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO) apresentaram E<sub>onset</sub> consideravelmente menor, entre -0.054 e -0.085 V. Dentre todos os

eletrocatalisadores comparados, observou-se que o MnO<sub>2</sub>-Ru e o MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO (8:2) apresentaram os menores valores de E<sub>onset</sub> (ambos apresentando -0.054 V).

Entre as regiões limitadas pela difusão e as correntes cinéticas das curvas de polarização, os potenciais de meia onda (E<sub>1/2</sub>) foram determinados para todos os materiais. Notavelmente, os eletrocatalisadores baseados em Ru NPs, com ou sem diferentes quantidades de rGO, exibiram E<sub>1/2</sub> mais positivo, sugerindo que a atividade eletrocatalítica para RRO do catalisador MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO é mais favorecida.

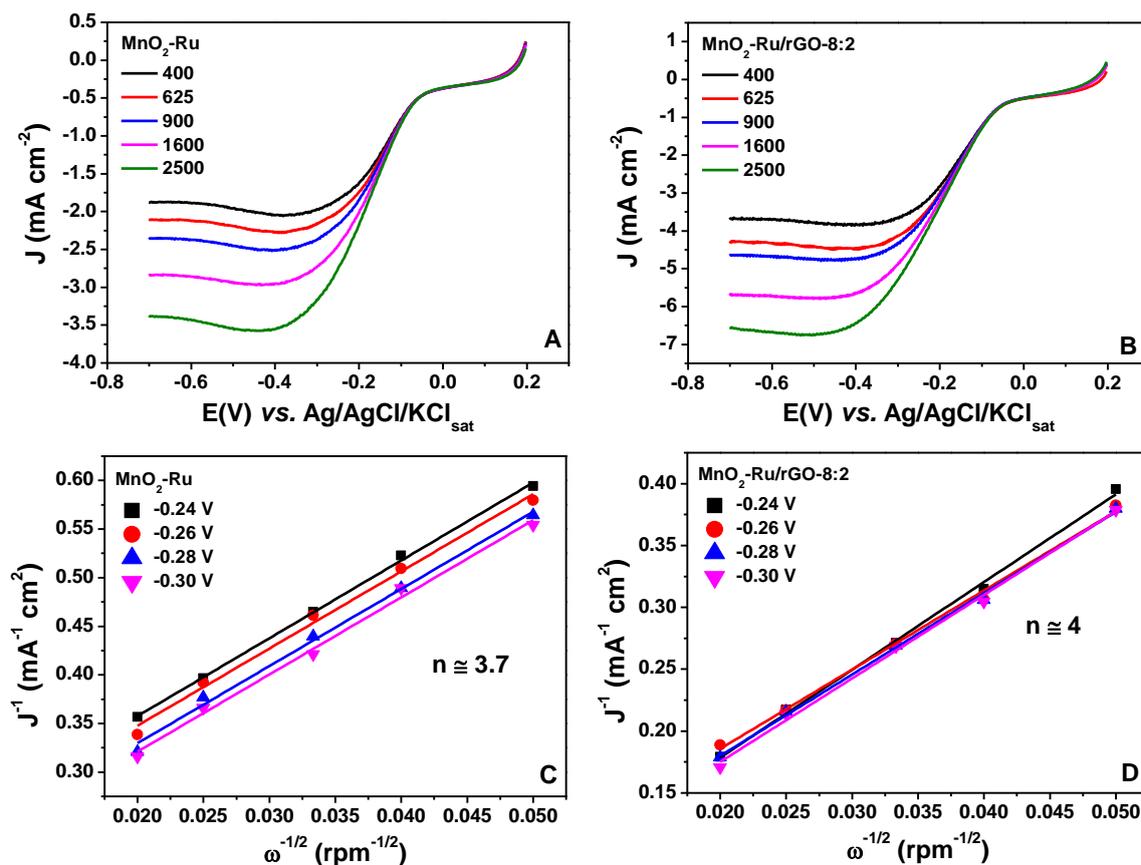
Além disso, os resultados observados para os eletrodos MnO<sub>2</sub>-Ru contendo rGO sugerem que a excelente atividade catalítica pode ser atribuída ao efeito sinérgico entre Ru NPs distribuída sobre a superfície do rGO, que por sua vez permitiu uma adsorção mais significativa de O<sub>2</sub> nos átomos de Ru e a rápida dessorção e transporte de elétrons em sua superfície (JIANG *et al.*, 2021), e a rede de carbono do rGO possibilitou agregar as nanopartículas de Ru e Mn, contribuindo no aumento da área superficial, e melhorando a cinética da reação para redução de oxigênio e transferência de elétrons (WANG, H. *et al.*, 2020). A redução em E<sub>1/2</sub> alinha-se com uma diminuição no potencial inicial de redução, indicando a presença de sítios altamente ativos para RRO. Curiosamente, mais uma vez, o MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO (8:2) apresentou melhor desempenho eletroquímico em todos os resultados analisados, apresentando um E<sub>1/2</sub> de -0.173 V, sugerindo uma quantidade ótima de rGO no sistema.

Analisando a densidade de corrente (J<sub>L</sub>), tornou-se evidente que MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO com proporções de 9:1 e 8:2 apresentaram valores mais negativos, corroborando com os objetivos de pesquisa. Por outro lado, as proporções 7:3, 6:4 e 5:5 produziram resultados menos favoráveis para RRO. Porém, a combinação do material condutor (rGO) com o eletrocatalisador (MnO<sub>2</sub>-Ru) pode causar comportamentos complexos onde a interação entre estes componentes influencia no transporte de massa e a cinética da reação. Considerando esta complexidade, a **Figura 17** ilustra que o eletrodo MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO (9:1) apresentou menor linearidade na zona controlada por difusão, enquanto que o MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO (8:2) apresentou melhor estabilidade nesta mesma zona difusional, influenciando a obtenção de resultados numéricos precisos para determinar o número de elétrons envolvidos promovidos pelo eletrocatalisador (SIOW *et al.*, 2021); neste sentido, esta última relação é mais favorável para os estudos aqui realizados.

O número de elétrons envolvidos por molécula de oxigênio (*n*) dos eletrocatalisadores foi determinado através de gráficos K-L (**Figura 17B**). Com base na

comparação entre todos os materiais estudados, notou-se que apenas o rGO e MnO<sub>2</sub> apresentaram  $n$  próximo de 3. Contudo, a dopagem do Ru NPs ao MnO<sub>2</sub> e a incorporação do rGO trouxeram benefícios potenciais para o aumento do número de transferência de elétrons, como evidenciado pelo seu impacto apresentado pelo eletrodo MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO, o que mostra efeitos notáveis no mecanismo de RRO. Portanto, as proporções 9:1 e 8:2 são particularmente interessantes neste contexto. Entretanto, considerando as descobertas anteriores, a proporção 8:2 apresentou propriedades mais favoráveis para catalisar a RRO de maneira efetiva.

Considerando os resultados acima, os eletrodos MnO<sub>2</sub>-Ru e MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO (8:2) foram investigados mais profundamente. Desta forma, as curvas VL foram registradas sob uma taxa de rotação de 400, 625, 900, 1600 e 2500 rpm (**Figura 18A-B**). Conforme observado anteriormente, os parâmetros cinéticos e coeficientes angulares estimados pelas curvas correspondentes determinaram o número de elétrons envolvidos na **Equação 2**. A **Figura 18C-D** mostra curvas K-L dos materiais MnO<sub>2</sub>-Ru e MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO (8:2), respectivamente. Na região de potenciais entre -0.24 e -0.30 V foi observado que houve linearidade e paralelismo nas curvas obtidas, indicando que a reação processa-se por uma cinética de primeira ordem em relação à concentração de O<sub>2</sub>, assim como valores mais constantes de número de elétrons envolvidos nesta região, independente do potencial.



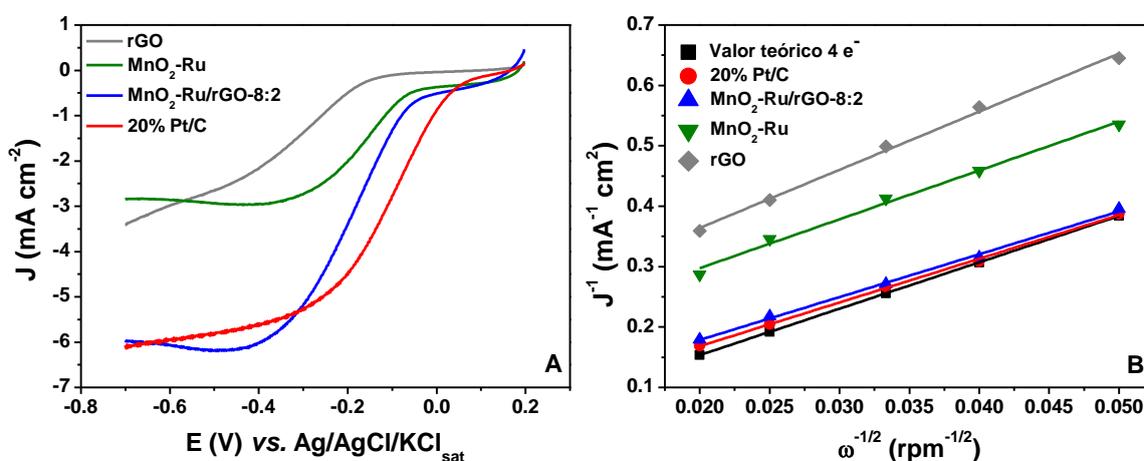
**Figura 18:** Curvas de polarização registradas em diferentes velocidades de rotação do eletrodo para redução de O<sub>2</sub> sobre electrocatalisadores A) MnO<sub>2</sub>-Ru e B) MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO (8:2). C) e D) Gráficos K-L correspondentes para os electrocatalisadores MnO<sub>2</sub>-Ru e MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO (8:2), respectivamente. Condições:  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ , KOH  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , solução saturada com O<sub>2(g)</sub>.

No caso do electrocatalisador MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO (8:2), o valor médio do parâmetro B, derivado dos coeficientes angulares, foi de aproximadamente  $1.40 \times 10^{-1} \text{ mA rpm}^{-1/2}$ , o que se alinha mais estreitamente com o valor teórico de  $1.30253 \times 10^{-1} \text{ mA rpm}^{-1/2}$ , em contraste com o electrocatalisador MnO<sub>2</sub>-Ru, com um valor inferior de  $1.20 \times 10^{-1} \text{ mA rpm}^{-1/2}$ . Comparativamente, os gráficos K-L mostrados na **Figura 18C-D** indicaram que, para o eletrodo MnO<sub>2</sub>-Ru, o número de elétrons envolvidos na reação é de 3.7 elétrons por molécula de reagente, sugerindo que a reação prossegue de acordo com uma transferência de aproximadamente 4 elétrons; no entanto, também envolvendo etapas de transferência de 2 elétrons. Este mesmo processo de reação para redução de oxigênio envolvendo etapas mistas de transferência de elétrons pode ser encontrado na literatura (ZHANG *et al.*, 2021).

Por outro lado, as curvas apresentadas para o MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO (8:2) mostraram um número mais significativo de transferências de elétrons por molécula de reagente, na ordem

de 4 elétrons, demonstrando que a incorporação de rGO nesta proporção melhorou a seletividade do catalisador na etapa de reação de redução de oxigênio, levando ao caminho de reação mais direto de transferência de 4 elétrons.

A **Figura 19A** ilustra curvas VL obtidas a uma velocidade de rotação do eletrodo de 1600 rpm para RRO em uma solução de KOH 0.1 mol L<sup>-1</sup>. Tais curvas foram registradas em um eletrodo CV modificado com MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO (8:2) e comparadas com aquelas obtidas com rGO, MnO<sub>2</sub>-Ru e um eletrodo comercial de Pt/C 20 wt%.



**Figura 19:** A) Curvas de polarização para RRO sobre materiais rGO, MnO<sub>2</sub>-Ru, MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO (8:2) e Pt/C 20 wt%. Condições:  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ , KOH 0.1 mol L<sup>-1</sup> solução saturada com O<sub>2(g)</sub>. B) Gráficos K-L correspondentes.

Como discutido anteriormente, após a modificação do eletrodo CV com MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO (8:2), tanto o  $E_{\text{onset}}$  quanto  $E_{1/2}$  exibiram valores notavelmente mais positivos ( $E_{\text{onset}} = -0.054 \text{ V}$  e  $E_{1/2} = -0.173 \text{ V}$ ) quando comparados aos valores encontrados para os eletrodos rGO e MnO<sub>2</sub>-Ru. Este aumento substancial na densidade de corrente e a mudança do potencial inicial do MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO (8:2) para valores mais positivos aproximaram-se do potencial inicial do eletrodo Pt/C 20 wt% ( $E_{\text{onset}} = 0.030 \text{ V}$ ), com uma diferença de apenas 0.084 V. O perfil observado da curva de polarização do eletrodo MnO<sub>2</sub>Ru/rGO (8:2) pode ser caracterizado por uma região que indica um aumento acentuado da densidade de corrente de redução a partir de -0.05 V até atingir um valor limite da ordem de -6.16 mA cm<sup>-2</sup> em potencial próximo a -0.4 V. A **Figura 19B** apresenta as curvas K-L correspondentes às curvas de polarização apresentadas na **Figura 19A**. Claramente, as curvas K-L evidenciadas dos eletrocatalisadores MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO (8:2) e Pt/C 20 wt% exibiram um notável grau de

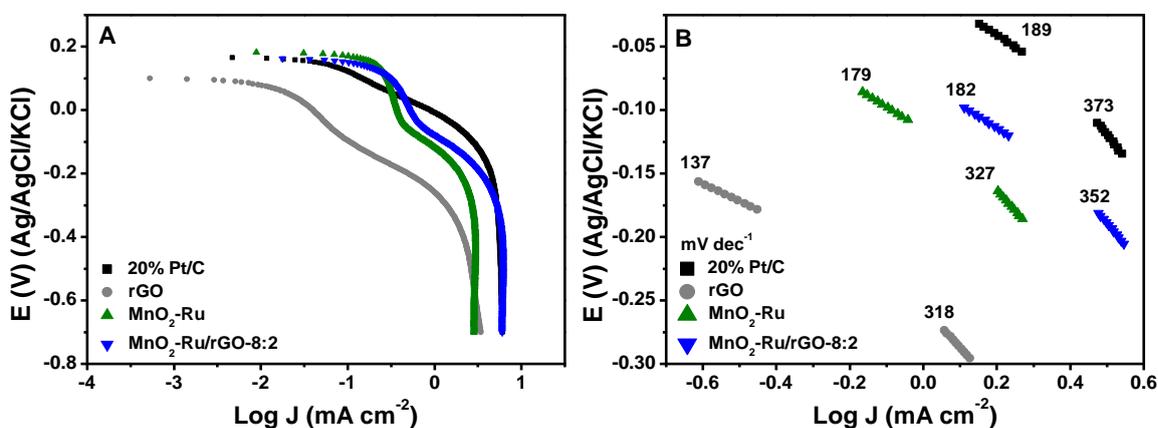
linearidade e paralelismo, assemelhando-se à curva teórica. Esta curva teórica significa a contribuição de 4 elétrons por molécula de O<sub>2</sub> através da cinética de primeira ordem, o que se alinha com os resultados da **Figura 19A**.

Em contrapartida, as curvas de polarização obtidas para os eletrodos rGO e MnO<sub>2</sub>-Ru não apresentaram o mesmo comportamento. Os coeficientes angulares destas curvas apresentaram valores mais elevados devido aos potenciais de início de redução de oxigênio que ocorrem em potenciais mais negativos. Esta observação sugere que o mecanismo de reação predominante para esses eletrodos opera através da via de 2 elétrons, levando à geração de peróxido de hidrogênio como produto primário.

Para investigar o mecanismo reacional de redução de oxigênio, bem como a etapa determinante da velocidade da reação, do eletrodo MnO<sub>2</sub>Ru/rGO (8:2), em comparação com os eletrodos rGO, MnO<sub>2</sub>-Ru e Pt/C 20 wt%, diagramas de Tafel foram construídos através da expressão da variação do potencial (*E*) em função do logaritmo da corrente (*I*) corrigida do efeito de difusão, conforme apresentado na **Figura 20**, que pode ser representado através da seguinte expressão:

$$n = a + b \log(-i) \quad (\text{Equação 6})$$

Indicando que, em uma determinada faixa da densidade de corrente, o sobrepotencial é linearmente dependente do logaritmo da densidade de corrente. A densidade de corrente de troca pode ser estimada através do coeficiente linear (*a*), enquanto que a inclinação da reta é definida como inclinação de Tafel (mV dec<sup>-1</sup>). Quanto maior a inclinação de Tafel, mais lenta é a cinética de reação (SHINAGAWA *et al.*, 2015).

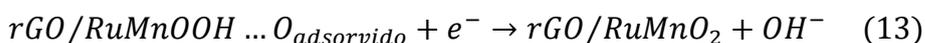
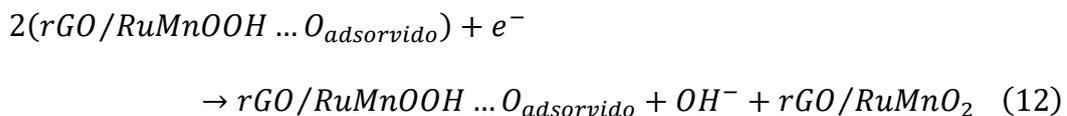
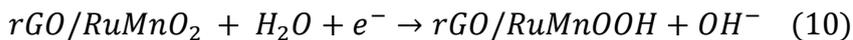


**Figura 20:** A) Gráficos de Tafel para RRO sobre eletrocatalisadores rGO, MnO<sub>2</sub>-Ru, MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO (8:2) e Pt/C 20 wt%, em solução de KOH 0.1 mol L<sup>-1</sup>, saturada com O<sub>2(g)</sub>. B) Regiões lineares das curvas Tafel extraídas da Figura 8A. Dados extraídos das curvas de polarização a 1600 rpm da Figura 7A.

A **Figura 20A** apresenta as curvas de Tafel corrigidas por difusão, onde é possível observar que a curva do catalisador MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO (8:2) está mais próxima do catalisador Pt/C 20 wt%, tanto em altas como em baixas regiões de densidade de corrente. Esta informação preliminar indicou que o catalisador pode atingir uma alta densidade de corrente mais rapidamente em potenciais mais baixos, implicando uma cinética de reação mais rápida para RRO, e se encontra de acordo com os resultados das curvas de polarização apresentadas na **Figura 19A**.

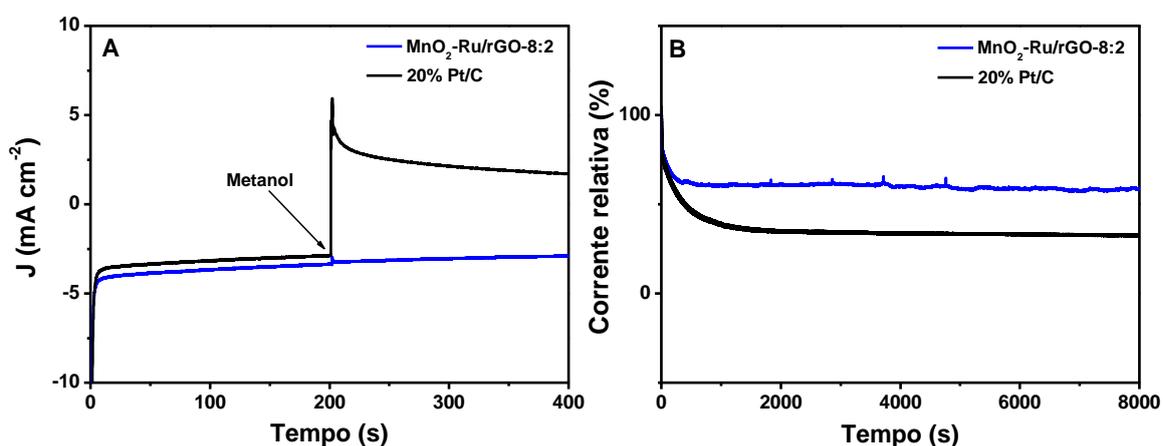
Semelhante ao catalisador Pt/C 20 wt%, o catalisador MnO<sub>2</sub>Ru/rGO (8:2) apresentou duas regiões lineares nas curvas de Tafel para RRO em meio alcalino, apresentadas na **Figura 20B**. Os coeficientes angulares encontrados para os eletrodos MnO<sub>2</sub>Ru/rGO-8:2 e Pt/C 20 wt% também apresentaram boa aproximação, na ordem de -182 mV década<sup>-1</sup> e -189 mV década<sup>-1</sup>, respectivamente, em baixos sobrepotenciais, representando a superfície do catalisador recoberta por óxidos na primeira região, enquanto que na segunda região foi de -352 mV década<sup>-1</sup> e -373 mV década<sup>-1</sup>, respectivamente, em altos sobrepotenciais, representando a redução do óxido na superfície do catalisador (YASMIN *et al.*, 2018).

Os coeficientes angulares calculados para os eletrocatalisadores MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO (8:2) e Pt/C 20 wt% sugerem que eles catalisam a RRO através de mecanismos semelhantes, o que implica que a etapa determinante da taxa da reação é provavelmente a redução do primeiro elétron, e o fluxo de redução de O<sub>2</sub> é mais facilitado para o material MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO (8:2) em comparação com rGO e MnO<sub>2</sub>Ru. Considerando o átomo de Mn como centro metálico contendo o ligante O<sub>2</sub><sup>-</sup>, as equações abaixo envolvendo Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> foram propostas para o caminho reacional para redução de oxigênio:



Desta maneira, a reação de redução de oxigênio em soluções alcalinas catalisada pelo eletrodo  $\text{MnO}_2\text{Ru/rGO}$  (8:2) processa-se de acordo com uma cinética de primeira ordem através de um mecanismo envolvendo 4 elétrons por molécula de  $\text{O}_2$ , com formação de  $\text{OH}^-$  como principal produto. O diagrama de Tafel também confirmou que a tendência das curvas para ambos os eletrodos são similares às encontradas na literatura (ZHANG *et al.*, 2021), (YASMIN *et al.*, 2018).

A **Figura 21A** apresenta um estudo comparativo do efeito crossover realizado por cronoamperometria para reação de redução de oxigênio sobre os eletrodos  $\text{MnO}_2\text{Ru/rGO}$  (8:2) Pt/C 20 wt% no decorrer de 400 s com adição de metanol  $1 \text{ mol L}^{-1}$  em 200 s a  $-0.3 \text{ V}$  em solução  $\text{KOH}$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , saturada com  $\text{O}_{2(\text{g})}$ .

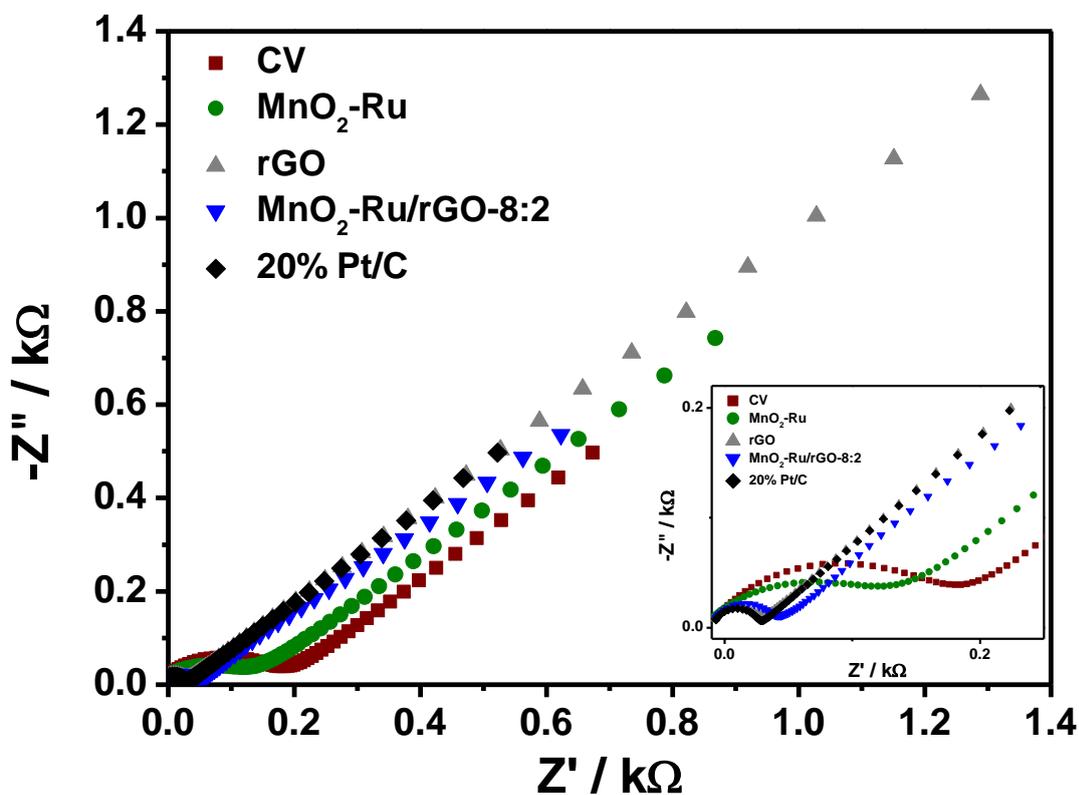


**Figura 21:** A) Estudo do efeito crossover por cronoamperometria para RRO dos eletrodos  $\text{MnO}_2\text{Ru/rGO}$  (8:2) e Pt/C 20 wt% após adição de metanol  $1 \text{ mol L}^{-1}$  após 200 s em solução  $\text{KOH}$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , saturada com  $\text{O}_{2(\text{g})}$  a  $-0.3 \text{ V}$ . B) Estudo de durabilidade por cronoamperometria para RRO dos eletrodos  $\text{MnO}_2\text{Ru/rGO}$  (8:2) e Pt/C 20 wt% a  $-0.3 \text{ V}$  em solução  $\text{KOH}$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , saturada com  $\text{O}_{2(\text{g})}$ .

Como observado, a diferença na densidade de corrente entre os eletrodos foi significativamente alta, indicando que o eletrodo  $\text{MnO}_2\text{-Ru/rGO}$  (8:2) possui melhor tolerância ao metanol que o Pt/C 20 wt%. A **Figura 21B** ilustra que após 8000 s de reação de redução de oxigênio, o eletrodo  $\text{MnO}_2\text{Ru/rGO}$  (8:2) ainda manteve elevada atividade catalítica de redução de oxigênio, com aproximadamente 70% de retenção de corrente, enquanto que, para o eletrodo Pt/C 20 wt%, obteve-se aproximadamente 41% de retenção de corrente, indicando que houve maior decréscimo na densidade de corrente, e portanto, menor estabilidade ao longo do tempo em comparação ao eletrodo  $\text{MnO}_2\text{Ru/rGO}$  (8:2). Estes

resultados sugerem que o catalisador  $\text{MnO}_2\text{Ru/rGO}$  (8:2) apresentou menor decaimento da densidade de corrente devido à contribuição sinérgica dos metais Mn e Ru e o material suporte de grafeno, que, por sua vez, pode mitigar variações estruturais das nanopartículas de  $\text{MnO}_2\text{Ru}$  e também diminui processos de aglomeração ou dissolução das nanopartículas de  $\text{MnO}_2\text{Ru}$  no próprio suporte de carbono durante a RRO.

Para determinar o valor da resistência à transferência de elétrons ( $R_{ct}$ ), e desta forma, investigar as características cinéticas que ocorrem entre a superfície do eletrodo e o eletrólito de sua resistência interna, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e um gráfico de Nyquist foi construído como mostrado na **Figura 22**, com um gráfico de Nyquist inserido representando a região de alta frequência.



**Figura 22:** Gráfico de Nyquist em um potencial de circuito aberto para os eletrodos rGO,  $\text{MnO}_2\text{-Ru}$ ,  $\text{MnO}_2\text{-Ru/rGO}$  (8:2) e Pt/C 20 wt%. Gráfico de Nyquist inserido representando a região de alta frequência.

Os valores de  $R_{ct}$  representam as resistências ôhmicas do total da célula do anodo para o catodo, incluindo solução contendo  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $5 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $5 \text{ mmol L}^{-1}$  em solução  $\text{KCl}$   $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  e eletrodo modificado com o catalisador, e foram estimados através do ajuste dos espectros com o circuito equivalente elétrico de Randles. Os valores de

Rct encontrados para os eletrodos CV, MnO<sub>2</sub>-Ru, rGO, MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO (8:2) e Pt/C 20 wt% foram de 193.53 Ω (±0.93 Ω), 94.89 Ω (±0.52 Ω), 33.13 Ω (±0.51 Ω), 52.7 Ω (±1.81 Ω) e 32.66 Ω (±1.00 Ω), respectivamente. Na região de alta frequência foi possível observar que o eletrodo MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO (8:2) apresentou menor semicírculo em comparação ao eletrodo MnO<sub>2</sub>-Ru, confirmando que a incorporação do rGO facilitou a transferência de carga de elétrons na sonda eletroquímica, indicando a baixa resistência interna deste material, e também, muito possivelmente, uma elevada condutividade, promovendo uma cinética mais rápida para RRO.

### 3.5 CONCLUSÕES

Nossas investigações começaram com a síntese de nanofios de MnO<sub>2</sub> usando uma abordagem hidrotermal controlada, resultando em nanoestruturas bem definidas. Então, esses nanofios foram usados para apoiar o crescimento de nanopartículas de Ru, sem qualquer modificação de superfície. O eletrocatalisador resultante, MnO<sub>2</sub>-Ru, continha 2.0% em peso de Ru e promoveu uma alta razão Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup>, sugerindo fortes interações metal-suporte. No entanto, incorporamos no eletrocatalisador preparado um material rGO sintetizado por esfoliação química, seguido de tratamento térmico, em uma determinada proporção MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO - MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO (8:2) - que demonstrou excelente atividade para RRO em comparação com os eletrodos rGO e MnO<sub>2</sub>-Ru individualmente.

O eletrocatalisador MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO otimizado apresentou E<sub>onset</sub> (-0.054 V) e E<sub>1/2</sub> (-0.173 V) mais positivos para RRO em relação aos demais eletrodos testados. Os gráficos K-L confirmaram que o eletrodo MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO (8:2) seguiu um mecanismo cinético de primeira ordem com 4 elétrons por molécula de O<sub>2</sub>. A análise de Tafel revelou que este material apresentava parâmetros cinéticos semelhantes aos do eletrocatalisador Pt/C a 20% em peso, indicando sua excelente atividade catalítica para RRO. Testes de estabilidade mostraram que MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO (8:2) manteve cerca de 70% de sua corrente inicial após 8000 s de RRO, superando o eletrodo de Pt/C 20 wt%, em termos de estabilidade. Além disso, os resultados de EIE demonstraram que o MnO<sub>2</sub>-Ru/rGO (8:2) apresentou a menor resistência à transferência de elétrons (Rct), destacando suas propriedades eficientes de transferência de carga. Estas informações sugeriram que a incorporação de rGO no eletrocatalisador MnO<sub>2</sub>-Ru, em condição otimizada, melhorou a atividade catalítica e cinética para RRO, com a proporção 8:2 apresentando as propriedades mais favoráveis para aplicação em cátodos de células a combustível do tipo DAFC.

### 3.6 REFERÊNCIAS

- AMINUDIN, M. A.; KAMARUDIN, S. K.; LIM, B. H.; MAJILAN, E. H.; MASDAR, M. S.; SHAARI, N. An overview: current progress on hydrogen fuel cell vehicles. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 48, n. 11, p. 4371–4388, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319922048534>.
- DASARI, B. L.; NOURI, J. M.; BRABAZON, D.; NAHER, S. Graphene and derivatives—Synthesis techniques, properties and their energy applications. **Energy**, [s. l.], v. 140, p. 766–778, 2017.
- DE ALMEIDA, L. D.; BAZAN, S. F.; GASTELOIS, P. L.; GARCIA, M. A. S.; DE LIMA, G. F.; FARIA, V. W.; FRAGA, M. A.; DA SILVA, A. G. M.; ROBLES-AZOCAR, P. A. Correlating O-Vacancy and Hydrogen Spillover with Activity and Selectivity in Furfural Hydrogenation Using Nanocatalysts Comprised of Ru Nanoparticles Supported on TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>. **ACS Applied Nano Materials**, [s. l.], v. 6, n. 9, p. 7763–7774, 2023.
- DE LIMA, S. L. S.; PEREIRA, F. S.; DE LIMA, R. B.; DE FREITAS, I. C.; SPADOTTO, J.; CONNOLLY, B. J.; BARRETO, J.; STAVALE, F.; VITORINO, H. A.; FAJARDO, H. V. MnO<sub>2</sub>-ir nanowires: combining ultrasmall nanoparticle sizes, O-vacancies, and low Noble-metal loading with improved activities towards the oxygen reduction reaction. **Nanomaterials**, [s. l.], v. 12, n. 17, p. 3039, 2022.
- DÍEZ-BETRIU, X.; ÁLVAREZ-GARCÍA, S.; BOTAS, C.; ÁLVAREZ, P.; SÁNCHEZ-MARCOS, J.; PRIETO, C.; MENÉNDEZ, R.; DE ANDRÉS, A. Raman spectroscopy for the study of reduction mechanisms and optimization of conductivity in graphene oxide thin films. **Journal of Materials Chemistry C**, [s. l.], v. 1, n. 41, p. 6905–6912, 2013.
- EIGLER, S.; HIRSCH, A. Chemistry with graphene and graphene oxide—challenges for synthetic chemists. **Angewandte Chemie International Edition**, [s. l.], v. 53, n. 30, p. 7720–7738, 2014.
- FADZILLAH, D. M.; KAMARUDIN, S. K.; ZAINOODIN, M. A.; MASDAR, M. S. Critical challenges in the system development of direct alcohol fuel cells as portable power supplies: An overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 44, n. 5, p. 3031–3054, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319918336711>.
- FANG, Y.; WANG, Y.; WANG, F.; SHU, C.; ZHU, J.; WU, W. Fe-Mn bimetallic oxides-catalyzed oxygen reduction reaction in alkaline direct methanol fuel cells. **RSC advances**,

Englandv. 8, n. 16, p. 8678–8687, 2018.

FARIVAR, F.; YAP, P. L.; HASSAN, K.; TUNG, T. T.; TRAN, D. N. H.; POLLARD, A. J.; LOSIC, D. Unlocking thermogravimetric analysis (TGA) in the fight against “Fake graphene” materials. **Carbon**, [s. l.], v. 179, p. 505–513, 2021.

GRIMMER, C.; ZACHARIAS, R.; GRANDI, M.; PICHLER, B.; KALTENBOECK, I.; GEBETSROITHER, F.; WAGNER, J.; CERMENEK, B.; WEINBERGER, S.; SCHENK, A. A membrane-free and practical mixed electrolyte direct borohydride fuel cell. **Journal of the Electrochemical Society**, [s. l.], v. 163, n. 3, p. F278, 2016.

GUIDOLIN, M.; ALPCAN, T. Transition to sustainable energy generation in Australia: Interplay between coal, gas and renewables. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 139, p. 359–367, 2019.

HE, F.; LV, X.; LEI, B.; LIU, Y.; ZHAN, Y. Understanding the activity decay of MnO<sub>2</sub> for oxygen reduction in neutral media. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 913, p. 165257, 2022.

JIANG, A.; WANG, Z.; LI, Q.; DONG, M. An efficient ruthenium-based dual-electrocatalyst towards hydrogen evolution and oxygen reduction reactions. **Materials Today Physics**, [s. l.], v. 16, p. 100300, 2021.

JING HAN, S.; AMEEN, M.; HANIFAH, M. F. R.; AQSHA, A.; BILAD, M. R.; JAAFAR, J.; KHEAWHOM, S. Catalytic evaluation of nanoflower structured manganese oxide electrocatalyst for oxygen reduction in alkaline media. **Catalysts**, [s. l.], v. 10, n. 8, p. 822, 2020.

LI, Y.; LI, Q.; WANG, H.; ZHANG, L.; WILKINSON, D. P.; ZHANG, J. Recent progresses in oxygen reduction reaction electrocatalysts for electrochemical energy applications. **Electrochemical Energy Reviews**, [s. l.], v. 2, p. 518–538, 2019.

LI, Z.; YANG, Y.; RELEFORS, A.; KONG, X.; SISO, G. M.; WICKMAN, B.; KIROS, Y.; SOROKA, I. L. Tuning morphology, composition and oxygen reduction reaction (ORR) catalytic performance of manganese oxide particles fabricated by  $\gamma$ -radiation induced synthesis. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 583, p. 71–79, 2021.

MAI, L.; TIAN, X.; XU, X.; CHANG, L.; XU, L. Nanowire electrodes for electrochemical energy storage devices. **Chemical reviews**, [s. l.], v. 114, n. 23, p. 11828–11862, 2014.

MEHL, H.; MATOS, C. F.; NEIVA, E. G. C.; DOMINGUES, S. H.; ZARBIN, A. J. G. The effect of variation of reactional parameters in the preparation of graphene by oxidation and reduction of graphite. **Química Nova**, [s. l.], v. 37, p. 1639–1645, 2014.

MENG, Y.; SONG, W.; HUANG, H.; REN, Z.; CHEN, S.-Y.; SUIB, S. L. Structure–property relationship of bifunctional MnO<sub>2</sub> nanostructures: highly efficient, ultra-stable electrochemical water oxidation and oxygen reduction reaction catalysts identified in alkaline media. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 136, n. 32, p. 11452–11464, 2014.

NAGAOKA, D. A.; GRASSESCHI, D.; DOMINGUES, S. H. Can reduced graphene oxide look like few-layer pristine graphene?. **Diamond and Related Materials**, [s. l.], v. 120, p. 108616, 2021.

OSGOOD, H.; DEVAGUPTAPU, S. V.; XU, H.; CHO, J.; WU, G. Transition metal (Fe, Co, Ni, and Mn) oxides for oxygen reduction and evolution bifunctional catalysts in alkaline media. **Nano Today**, [s. l.], v. 11, n. 5, p. 601–625, 2016.

SHINAGAWA, T.; GARCIA-ESPARZA, A. T.; TAKANABE, K. Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. **Scientific reports**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 13801, 2015.

SIOW, J. H.; BILAD, M. R.; CAESARENDRA, W.; LEAM, J. J.; BUSTAM, M. A.; SAMBUDI, N. S.; WIBISONO, Y.; MAHLIA, T. M. I. Progress in development of nanostructured manganese oxide as catalyst for oxygen reduction and evolution reaction. **Energies**, [s. l.], v. 14, n. 19, p. 6385, 2021.

WANG, M.; CHEN, K.; LIU, J.; HE, Q.; LI, G.; LI, F. Efficiently enhancing electrocatalytic activity of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanorods/N-doped ketjenblack carbon for oxygen reduction reaction and oxygen evolution reaction using facile regulated hydrothermal treatment. **Catalysts**, [s. l.], v. 8, n. 4, p. 138, 2018.

WANG, X.; LI, Z.; QU, Y.; YUAN, T.; WANG, W.; WU, Y.; LI, Y. Review of metal catalysts for oxygen reduction reaction: from nanoscale engineering to atomic design. **Chem**, [s. l.], v. 5, n. 6, p. 1486–1511, 2019.

WANG, X. X.; SWIHART, M. T.; WU, G. Achievements, challenges and perspectives on cathode catalysts in proton exchange membrane fuel cells for transportation. **Nature Catalysis**, [s. l.], v. 2, n. 7, p. 578–589, 2019.

WANG, H.; YANG, Y.; DISALVO, F. J.; ABRUÑA, H. D. Multifunctional electrocatalysts: Ru–M (M= Co, Ni, Fe) for alkaline fuel cells and electrolyzers. **ACS Catalysis**, [s. l.], v. 10, n. 8, p. 4608–4616, 2020.

WEI, Chao; YU, L.; CUI, C.; LIN, J.; WEI, Chen; MATHEWS, N.; HUO, F.; SRITHARAN, T.; XU, Z. Ultrathin MnO<sub>2</sub> nanoflakes as efficient catalysts for oxygen reduction reaction.

**Chemical communications**, [*s. l.*], v. 50, n. 58, p. 7885–7888, 2014.

WOLF, S.; ROSCHGER, M.; GENORIO, B.; KOLAR, M.; GARSTENAUER, D.; BITSCHNAU, B.; HACKER, V. Ag-MnxOy on graphene oxide derivatives as oxygen reduction reaction catalyst in alkaline direct ethanol fuel cells. **Catalysts**, [*s. l.*], v. 12, n. 7, p. 780, 2022.

XU, Y.; YANG, H.; CHANG, X.; XU, B. Introduction to electrocatalytic kinetics. **Acta Phys.-Chim. Sin**, [*s. l.*], v. 39, n. 4, p. 2210025, 2022.

YANG, J.; WANG, Jinxing; MA, S.; KE, B.; YU, L.; ZENG, W.; LI, Y.; WANG, Jinfeng. Insight into the effect of crystalline structure on the oxygen reduction reaction activities of one-dimensional MnO<sub>2</sub>. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, [*s. l.*], v. 109, p. 191–197, 2019.

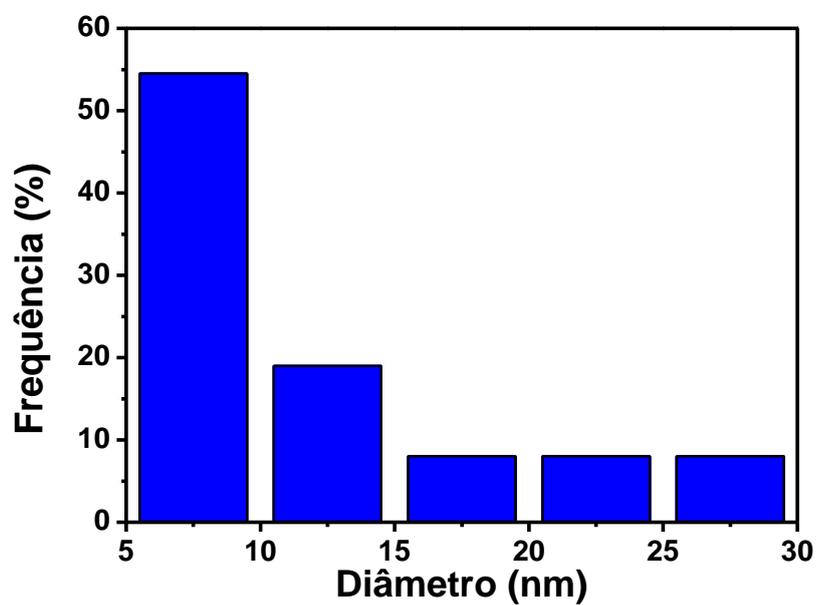
YASMIN, S.; CHO, S.; JEON, S. Electrochemically reduced graphene-oxide supported bimetallic nanoparticles highly efficient for oxygen reduction reaction with excellent methanol tolerance. **Applied Surface Science**, [*s. l.*], v. 434, p. 905–912, 2018.

ZHANG, L.; JIANG, S.; MA, W.; ZHOU, Z. Oxygen reduction reaction on Pt-based electrocatalysts: four-electron vs. two-electron pathway. **Chinese Journal of Catalysis**, [*s. l.*], v. 43, n. 6, p. 1433–1443, 2022.

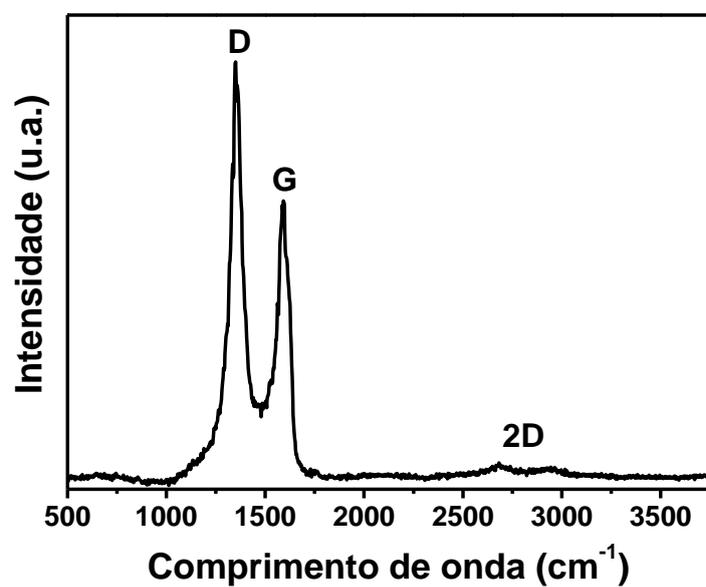
ZHANG, R.; WANG, Z.; ZHU, L.; LV, W.; WANG, W. Phosphorus modification of cobalt–iron nanoparticles embedded in a nitrogen-doped carbon network for oxygen reduction reaction. **RSC advances**, [*s. l.*], v. 11, n. 16, p. 9450–9458, 2021.

ZHUANG, Q.; MA, N.; YIN, Zhaohui; YANG, X.; YIN, Zhen; GAO, J.; XU, Y.; GAO, Z.; WANG, H.; KANG, J. Rich surface oxygen vacancies of MnO<sub>2</sub> for enhancing electrocatalytic oxygen reduction and oxygen evolution reactions. **Advanced Energy and Sustainability Research**, [*s. l.*], v. 2, n. 8, p. 2100030, 2021.

## APÊNDICES



**Figura S1:** Histograma de Ru NPs immobilizadas em nanofios de MnO<sub>2</sub>.



**Figura S2:** Espectro Raman do rGO.