



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ELETROCATALISADORES DE GRAFENO DOPADO COM NITROGÊNIO  
POR TRATAMENTO TÉRMICO APLICADOS À REAÇÃO DE REDUÇÃO  
DE OXIGÊNIO: UMA INVESTIGAÇÃO ELETROQUÍMICA E  
QUIMIOMÉTRICA

RAQUEL ALVES CORRÊA LIMA  
MESTRADO

Manaus/AM  
Maio/2021

RAQUEL ALVES CORRÊA LIMA

ELETROCATALISADORES DE GRAFENO DOPADO COM NITROGÊNIO  
POR TRATAMENTO TÉRMICO APLICADOS À REAÇÃO DE REDUÇÃO  
DE OXIGÊNIO: UMA INVESTIGAÇÃO ELETROQUÍMICA E  
QUIMIOMÉTRICA

Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Química da Universidade Federal do  
Amazonas exigida para o título de  
mestre em Química com ênfase em  
Química de Materiais e Interfaces

RAIMUNDO RIBEIRO PASSOS

Orientador

Manaus/AM

Maió/2021

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

L732e Lima, Raquel Alves Corrêa  
Eletrocatalisadores de grafeno dopado com nitrogênio por tratamento térmico aplicados à reação de redução de oxigênio : uma investigação eletroquímica e quimiométrica / Raquel Alves Corrêa Lima . 2021  
118 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Raimundo Ribeiro Passos  
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Reação de redução de oxigênio. 2. Grafeno dopado com nitrogênio. 3. Planejamento experimental. 4. Tratamento térmico. I. Passos, Raimundo Ribeiro. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

ELETROCATALISADORES DE GRAFENO DOPADO COM NITROGÊNIO POR TRATAMENTO TÉRMICO APLICADOS À REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO: UMA INVESTIGAÇÃO ELETROQUÍMICA E QUIMIOMÉTRICA.

**RAQUEL ALVES CORRÊA LIMA**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovada em, 28 de maio de 2021.



---

RAIMUNDO RIBEIRO PASSOS (PPGQ/UFAM)

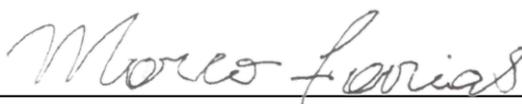
Presidente/Orientador



---

AURO ATSUSHI TANAKA (DQ/UFMA)

Membro Externo



---

MARCO ANTÔNIO DOS SANTOS FARIAS (PPGQ/UFAM)

Membro Interno

Universidade Federal do Amazonas  
Manaus, 28 de maio de 2021.

Dedico este trabalho ao SENHOR Deus, ao meu pai, à minha mãe, à minha irmã, à minha tia Mércia Alves e à minha avó Maria Barbosa.

## AGRADECIMENTOS

Ao SENHOR Deus, por seu infinito amor, graça e misericórdia em minha vida, por ser meu guia e alto refúgio, por me fortalecer e ensinar a sabedoria, o conhecimento e o entendimento;

Aos meus amados pais, Miltonir Francisco Barbosa Corrêa Lima e Márcia Alves Corrêa Lima, e à minha amada irmã, Isabel Alves Corrêa Lima, por todo o amor, incentivo, conselhos, compreensão e paciência, cujo apoio é fundamental à minha formação acadêmica e pessoal;

Ao meu orientador, professor Dr. Raimundo Passos, pelos ensinamentos transmitidos em todos esses anos de orientação, pela confiança, oportunidades de crescimento oferecidas e amizade;

Ao professor Dr. Leandro Pocrifka e ao Aluísio Cordeiro, pelas amostras de grafeno, apoio e todo o conhecimento transmitido;

Ao professor Dr. Marco Antônio Faria, pelos ensinamentos de Quimiometria imprescindíveis a este trabalho, ao professor Dr. Emerson Rios, pelos ensinamentos valiosos de Eletroquímica, e ao professor Dr. Gilberto Maia, pelos ensinamentos e treinamento na técnica e preparo de eletrodos para estudo da reação de redução de oxigênio, essenciais à minha formação acadêmica;

Ao Everton Ramos, à Victória Maia, ao Fagnaldo Pontes e à Emilly Silva, pelo companheirismo, ajuda, conversas e convivência divertida, especialmente em tempos difíceis, e aos demais colegas do Laboratório de Eletroquímica e Energia (LEEN/UFAM), pelos aprendizados compartilhados durante todos esses anos de convivência, em especial à Vera Lúcia Marinho, à Raquel Costabile, ao Rudyere Nascimento, ao Brenner Pereira, ao João Martins, ao Marinaldo Cunha e ao Magno Nascimento;

Ao Everton Ramos, pela ajuda com as análises de MEV, ao Fagnaldo Pontes, com as análises de FT-IR e de microscopia óptica, e ao Marcus Valério do Nascimento, com as análises de FT-IR;

Ao Laboratório de Materiais (LABMAT/UFAM), pela análise de DRX; ao Laboratório Multiusuário de Espectroscopia Óptica Avançada (LMEOA/UNICAMP) pela análise de Raman; ao LEEN/UFAM, pelas análises de fisiossorção de N<sub>2</sub> e de microscopia óptica; ao Laboratório Temático de Microscopia Óptica e Eletrônica (LTMOE/INPA), pelas análises de MEV; ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomaterias (LSCN/IFAM)

e à Central de Análises Químicas do grupo de pesquisa Química Aplicada à Tecnologia (UEA), pelas análises de FT-IR; ao Laboratório Temático de Solos e Plantas (LTSP/INPA), pelas análises elementares CHN; e ao Laboratório Multiusuário de Análise de Superfícies (LAMAS/UFRGS), pelas análises de XPS;

Ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ/UFAM) e seus professores, por todo o apoio e ensinamentos passados;

Aos membros das bancas examinadoras do exame de conhecimento, professor Dr. Leandro Pocrifka e professor Dr. Elson de Souza, e da defesa da dissertação, professor Dr. Auro Tanaka e professor Dr. Marco Antônio Faria, pela contribuição valiosa a este trabalho;

Ao CNPq, pela bolsa concedida;

À UFAM, por minha formação acadêmica e por todas as oportunidades.

*Quem observa o vento, nunca semeará, e o que olha para as nuvens nunca segará.*

*Assim como tu não sabes qual o caminho do vento, nem como se formam os ossos no ventre da mulher grávida, assim também não sabes as obras de Deus, que faz todas as coisas.*

*Pela manhã semeia a tua semente, e à tarde não retires a tua mão, porque tu não sabes qual prosperará, se esta, se aquela, ou se ambas serão igualmente boas.*

Eclesiastes 11:4-6

## RESUMO

O grafeno dopado com nitrogênio (N-grafeno) tem sido foco de intensa investigação como eletrocatalisador na Reação de Redução de Oxigênio (RRO) para aplicação final no cátodo de células a combustível de membrana de eletrólito polimérico supridas com oxigênio e hidrogênio. A dopagem pode ser realizada por meio de tratamento térmico, um método simples e facilmente adaptável à escala industrial, no entanto, as condições empregadas podem afetar a atividade eletrocatalítica do N-grafeno. Neste trabalho, um planejamento composto central foi adotado para avaliar o efeito da temperatura do tratamento térmico (variada de 660 °C a 940 °C) e da proporção em massa dos precursores grafeno e ureia (respectivamente, variada de 1:3 a 1:17), sobre o número de transferência eletrônica ( $n$ ) da RRO eletrocatalisada em meio básico pelo N-grafeno preparado, e para determinar os níveis dos fatores nos quais essa resposta é maximizada. Não houve efeito de interação entre os fatores e apenas a temperatura exerceu um efeito estatisticamente significativo, e também positivo, sobre o  $n$  da RRO. A condição ótima de dopagem foi a 940 °C, em qualquer uma das proporções estudadas. Com o N-grafeno preparado nessa temperatura, a RRO exibiu  $n = 4$ , potencial de início de 0,798 V *vs* ERH, potencial de meia-onda de 0,689 V *vs* ERH, densidade de corrente cinética de -4,01 mA mg<sup>-1</sup> e coeficiente angular de Tafel de 75,53 mV déc<sup>-1</sup>. A melhoria na resposta eletrocatalítica pode estar associada a um maior teor de N-pirrólico, o qual é favorecido com o aumento da temperatura de dopagem. Essa investigação representa um passo importante na adoção da experimentação multivariada para a exploração de eletrocatalisadores não metálicos para o cátodo de células a combustível.

**Palavras-chave:** Reação de redução de oxigênio, Grafeno dopado com nitrogênio, Planejamento experimental, Tratamento térmico.

## ABSTRACT

Nitrogen-doped graphene (N-graphene) has been extensively investigated as an electrocatalyst in the Oxygen Reduction Reaction (ORR) for application in the cathode of oxygen and hydrogen supplied polymer electrolyte membrane fuel cells. Doping can be achieved by thermal treatment, a simple and easily scalable method, however, the conditions employed may affect N-graphene's electrocatalytic activity. In this work, a central composite design was adopted to evaluate the effect of thermal treatment temperature (varied from 660 °C to 940 °C) and of the mass ratio of graphene and urea precursors (respectively varied from 1:3 to 1:17), on the electron transfer number ( $n$ ) of the ORR electrocatalyzed in alkaline medium by the prepared N-graphene, and to determine the factor levels in which this response is maximized. There was no interaction effect between the factors, and only the temperature had a positive and statistically significant effect on ORR's  $n$  value. The optimal doping condition was at 940 °C, in any of the studied mass ratios. With N-graphene prepared at this temperature, ORR exhibited  $n = 4$ , an onset potential of 0.798 V *vs* RHE, a half-wave potential of 0.689 V *vs* RHE, a kinetic current density of  $-4.01 \text{ mA mg}^{-1}$  and a Tafel slope of  $75.53 \text{ mV dec}^{-1}$ . This investigation represents an important step in the adoption of multivariate experimentation for the exploration of metal-free electrocatalysts for fuel cell cathodes.

**Keywords:** Oxygen reduction reaction, Nitrogen-doped graphene, Design of experiments, Thermal treatment.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEMFC	<i>Anion Exchange Membrane Fuel Cell</i> (ou Célula a Combustível de Membrana Trocadora de Ânions)
AFC	<i>Alkaline Fuel Cell</i> (ou Célula a Combustível Alcalina)
ANOVA	<i>Analysis of Variance</i> (ou Análise da Variância)
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i> (ou Reflectância Total Atenuada)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
Coef	Coeficientes
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> (ou deposição química a partir da fase gasosa)
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (ou Teoria do Funcional da Densidade)
DOS	<i>Density Of States</i> (ou Densidade de Estados)
DRX	Difração de raios X
EDAR	Eletrodo de Disco-Anel Rotatório
EDR	Eletrodo de Disco Rotatório
edv	Etapa determinante da velocidade
ERH	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
FT	Faculdade de Tecnologia
FT-IR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (ou espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier)
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> (ou largura à meia altura)
G	Grafeno
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (ou orbital molecular ocupado mais alto)
IC	Intervalo de Confiança
IEA	<i>International Energy Agency</i> (ou Agência Internacional de Energia)
IFAM	Instituto Federal do Amazonas
IHP	<i>Inner Helmholtz Plane</i> (ou Plano Interno de Helmholtz)
INPA	Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia
LABMAT	Laboratório de Materiais
LAMAS	Laboratório Multiusuário de Análises de Superfícies

LEEN	Laboratório de Eletroquímica e Energia
LMEOA	Laboratório Multiusuário de Espectroscopia Óptica Avançada
LSCN	Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais
LTMOE	Laboratório Temático de Microscopia Óptica e Eletrônica
LTSP	Laboratório Temático de Solos e Plantas
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (ou orbital molecular desocupado mais baixo)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i> (ou Administração Nacional do Espaço e Aeronáutica)
N-carbono, NC	Carbono dopado com nitrogênio
N-grafeno, NG	Grafeno dopado com nitrogênio
OGn	Óxido de grafeno
OHP	<i>Outer Helmholtz Plane</i> (ou Plano Externo de Helmholtz)
ORR	<i>Oxygen Reduction Reaction</i> (ou Reação de Redução de Oxigênio)
PC	Ponto central do planejamento
PCC	Planejamento Composto Central
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i> (ou Célula a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons)
pH	Potencial hidrogeniônico
PPGQ	Programa de Pós-Graduação em Química
Pt/C	Platina suportada em carbono
RAD	<i>Rotational Air-Drying</i> (ou secagem rotacional ao ar)
ROH	Reação de Oxidação de Hidrogênio
RRO	Reação de Redução de Oxigênio
SisNano	Sistema Nacional de Laboratórios em Nanotecnologia
TF-RDE	<i>Thin-film Rotating Disk Electrode</i> (ou eletrodo de disco rotatório de filme fino)
tG	Grafeno tratado termicamente
UEA	Universidade Estadual do Amazonas
UFAM	Universidade Federal do Amazonas
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas

VC	Voltametria Cíclica
VLH	Voltametria Linear Hidrodinâmica
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

## LISTA DE SÍMBOLOS

$n$	Número de transferência eletrônica
$\delta$	Espessura da camada de difusão
$D_i$	Coefficiente de difusão da espécie reagente
$t$	Tempo de reação
$x$	Distância da superfície do eletrodo
$I_d$	Corrente limitada por difusão
$F$	Constante de Faraday
$A$	Área geométrica do eletrodo
$\omega$	Velocidade de rotação do eletrodo
$\nu$	Viscosidade cinemática da solução eletrolítica
$C_i$	Concentração da espécie reagente $i$ no seio da solução eletrolítica
$E_{\text{início}}$	Potencial de início da reação
$E_{1/2}$	Potencial de meia-onda da reação
$j_d$	Densidade de corrente limitada por difusão
$I_k$	Corrente cinética
$I$	Corrente total
$k(E)$	Constante de velocidade dependente do potencial
$b$	Coefficiente angular de Tafel
$\eta$	Sobrepotencial
$j$	Densidade de corrente
$\chi_p$	Eletronegatividade de Pauling
$k$	Número de fatores
$y_{m,+}$	Média das respostas obtidas nos ensaios nos níveis superiores dos fatores
$y_{m,-}$	Média das respostas obtidas nos ensaios nos níveis inferiores dos fatores
$b_0$	Valor populacional da média das respostas
$b_1$	Coefficiente linear da variável $x_1$
$b_2$	Coefficiente linear da variável $x_2$
$b_{11}$	Coefficiente quadrático da variável $x_1$
$b_{22}$	Coefficiente quadrático da variável $x_2$
$b_{12}$	Coefficiente de interação das variáveis $x_1$ e $x_2$

$b_r$	Vetor de regressão
$X$	Matriz de coeficientes de contraste
$X^t$	Transposta da matriz de coeficientes de contraste
$y_{exp}$	Vetor das respostas experimentais
$y_{est}$	Vetor das respostas estimadas pelo modelo
$s_{bi}$	Erro dos coeficientes
$V(b)$	Matriz de variância-covariância
$s^2$	Variância das repetições no ponto central
$SQ_T$	Soma quadrática dos desvios das respostas em relação à média
$SQ_R$	Soma quadrática da regressão
$SQ_r$	Soma quadrática dos resíduos
$y_{ij}$	Resposta obtida na $j$ -ésima repetição do $i$ -ésimo ensaio
$y_{prev,i}$	Resposta prevista pelo modelo para o ensaio $i$
$y_m$	Média global das respostas
$n_i$	Número de observações do modelo em cada nível $i$
$m$	Número total de níveis do planejamento
$R^2$	Coefficiente de determinação do modelo
$SQ_{ep}$	Soma quadrática do erro puro
$SQ_{faj}$	Soma quadrática da falta de ajuste do modelo
$y_{m,r}$	Média das respostas nas replicatas
$\nu$	Número de graus de liberdade
$p$	Número de coeficientes do modelo
$n_t$	Número total de respostas
$MQ_R$	Média quadrática da regressão
$MQ_r$	Média quadrática dos resíduos
$MQ_{faj}$	Média quadrática da falta de ajuste
$MQ_{ep}$	Média quadrática do erro puro
$R^2_{m\acute{a}x}$	Varição máxima explicável pelo modelo
T	Efeito do fator temperatura do tratamento térmico
P	Efeito do fator proporção em massa dos precursores
$x_o$	Nível no planejamento estrela
$x_c$	Variável codificada

$\Delta$	Diferença entre os níveis máximo e mínimo dos fatores no planejamento fatorial $2^2$
$D_O$	Coeficiente de difusão do oxigênio em solução aquosa de KOH 0,1 M
$C_O$	Concentração de oxigênio no seio da solução aquosa de KOH 0,1 M
$d$	Distância interplanar
$\lambda$	Comprimento de onda
$\theta$	Ângulo de difração
$I_D/I_G$	Razão da intensidade das bandas D e G do espectro Raman
F	Efeito do fator fluxo de ar frio
S	Efeito do fator tempo de sonicação da tinta eletrocatalítica
FS	Efeito de interação dos fatores F e S
$y_i$	Resposta no ensaio $i$
$r$	Número de replicatas
$r_i$	Número de replicatas em cada ensaio $i$
$s_c^2$	Estimativa conjunta da variância
$s_{ef}^2$	Variância do efeito
$s_c$	Erro padrão do efeito
$t_v$	Ponto da distribuição de Student correspondente ao grau de liberdade $v$
$\alpha$	Nível de significância estatística
$A_{\text{elemento}}$	Área integrada do pico de XPS de um dado elemento
[elemento]	Concentração elementar determinada por XPS
$f_{\text{elemento}}$	Fator de sensibilidade relativa do equipamento de XPS a um dado elemento

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática de uma AEMFC, adaptada de International Energy Agency (2005). .....	29
Figura 2. Representação esquemática da estrutura da dupla camada elétrica durante a RRO em meio básico com ilustração dos processos de transferência eletrônica no Plano Interno de Helmholtz (IHP) e no Plano Externo de Helmholtz (OHP) (RAMASWAMY e MURKEJEE, 2012). .....	32
Figura 3. Célula eletroquímica com EDR e representação do fluxo do eletrólito na superfície deste (TICIANELLI e GONZALEZ, 2013). .....	34
Figura 4. Curva típica da RRO. ....	36
Figura 5. Configurações de ligação do nitrogênio no grafeno dopado, adaptado de Daems et al. (2014). .....	42
Figura 6. Planejamento composto central para duas variáveis. ....	52
Figura 7. Diagrama do planejamento composto central adotado neste trabalho. ....	57
Figura 8. Modificação do EDR pelo método de secagem rotacional: Aplicação da (A) tinta eletrocatalítica homogeneizada sobre a superfície do (B) EDR montado no rotador invertido, que em seguida é rotacionado até a completa secagem do (C) filme eletrocatalítico. ....	61
Figura 9. Difratoograma de raios X do grafeno e da grafite. ....	65
Figura 10. Espectro Raman do grafeno e da grafite. ....	65
Figura 11. Ajuste único de Voigt à banda 2D do espectro Raman do grafeno. ....	67
Figura 12. Isotermas de fisiossorção de N <sub>2</sub> a 77,30 K no grafeno. ....	67
Figura 13. Imagem de MEV do grafeno na escala de 5 μm. ....	68
Figura 14. Espectros de FT-IR do grafeno preparado por moagem mecânica e de um óxido de grafeno preparado pelo método de Hummers modificado. ....	70
Figura 15. Curvas de RRO registradas para o G, o tG-800 e o NG-9 a 10 mV s <sup>-1</sup> e 1600 rpm em solução aquosa de KOH 0,1 M saturada com O <sub>2</sub> . ....	70
Figura 16. Voltamogramas cíclicos registrados para o G, o tG-800 e o NG-9 a 100 mV s <sup>-1</sup> em solução aquosa de KOH 0,1 M saturada com N <sub>2</sub> . ....	70
Figura 17. Duplicatas das curvas de RRO obtidas para os ensaios do planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> , registradas a 10 mV s <sup>-1</sup> e 1600 rpm em solução aquosa de KOH 0,1 M saturada com O <sub>2</sub> . ....	72

Figura 18. Duplicatas das curvas de RRO dos ensaios do planejamento fatorial $2^2$ , registradas a $10 \text{ mV s}^{-1}$ e $\omega = 400, 900, 1600$ e $2500 \text{ rpm}$ (ordem crescente de corrente) em solução aquosa de KOH $0,1 \text{ M}$ saturada com $\text{O}_2$ .....	72
Figura 19. Duplicatas dos gráficos de Koutecký-Levich ajustados linearmente dos ensaios do planejamento fatorial $2^2$ , obtidos a partir dos valores de corrente no $E_{1/2} - 0,01 \text{ V}$ (■), $E_{1/2}$ (●) e $E_{1/2} + 0,01 \text{ V}$ (▲) nas curvas de RRO em cada $\omega$ da Figura 18. ....	73
Figura 20. Duplicatas dos diagramas de Tafel corrigidos por transporte de massa e ajustados linearmente dos ensaios do planejamento fatorial $2^2$ , obtidos a partir das curvas de RRO a $1600 \text{ rpm}$ da Figura 17.....	73
Figura 21. Curvas de RRO do planejamento fatorial $2^2$ registradas a $10 \text{ mV s}^{-1}$ e $1600 \text{ rpm}$ em solução aquosa de KOH $0,1 \text{ M}$ saturada com $\text{O}_2$ . ....	74
Figura 22. Variação da resposta $n$ com o nível dos fatores fluxo de ar (F) e tempo de sonicação (S).....	74
Figura 23. Imagens de microscopia óptica obtidas com ampliação de 10 vezes para os filmes finos eletrocatalíticos preparados de acordo com os ensaios do planejamento fatorial $2^2$ . ....	78
Figura 24. Curvas de RRO registradas com cada eletrocatalisador a $10 \text{ mV s}^{-1}$ em solução aquosa de KOH $0,1 \text{ M}$ saturada com $\text{O}_2$ , e respectivos gráficos de Koutecký-Levich (canto superior direito) e diagramas de Tafel (canto inferior direito). ....	83
Figura 25. (A) Curvas de RRO registradas para os eletrocatalisadores NG e Pt/C 20% (carga mássica de $30,55 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ) a $10 \text{ mV s}^{-1}$ e $1600 \text{ rpm}$ em solução aquosa de KOH $0,1 \text{ M}$ saturada com $\text{O}_2$ , e (B) ampliação das curvas na região do $E_{\text{início}}$ da RRO. ....	85
Figura 26. Curvas de RRO registradas para os eletrocatalisadores da parte fatorial do PCC a $10 \text{ mV s}^{-1}$ e $1600 \text{ rpm}$ em solução aquosa de KOH $0,1 \text{ M}$ saturada com $\text{O}_2$ .....	86
Figura 27. Curvas de RRO registradas para os eletrocatalisadores da parte estrela do PCC a $10 \text{ mV s}^{-1}$ e $1600 \text{ rpm}$ em solução aquosa de KOH $0,1 \text{ M}$ saturada com $\text{O}_2$ .....	86
Figura 28. Comparação da previsão do modelo quadrático ( $v = 4$ ) com as respostas experimentais.....	87
Figura 29. Resíduos deixados pelo modelo quadrático ( $v = 4$ ) e seu histograma dos resíduos. ....	87
Figura 30. Comparação da previsão do modelo quadrático ( $v = 3$ ) com as respostas experimentais.....	89
Figura 31. Resíduos deixados pelo modelo quadrático ( $v = 3$ ) e seu histograma dos resíduos. ....	89

Figura 32. Comparação da previsão do modelo linear ( $\nu = 5$ ) com as respostas experimentais. .....	92
Figura 33. Resíduos deixados pelo modelo linear ( $\nu = 5$ ) e seu histograma dos resíduos. ....	92
Figura 34. Voltamogramas cíclicos registrados para o G, o tG 940 °C, o NG-11 e o Pt/C 20% (carga mássica de 30,55 $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ ) a 100 $\text{mV s}^{-1}$ em solução aquosa de KOH 0,1 M saturada com $\text{N}_2$ . ....	95
Figura 35. Curvas de RRO registradas para o G, o tG 940 °C, o NG-11 e o Pt/C 20% (carga mássica de 30,55 $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ ) a 10 $\text{mV s}^{-1}$ e 1600 rpm em solução aquosa de KOH 0,1 M saturada com $\text{O}_2$ . ....	95
Figura 36. Curvas de RRO para o G, tG 940 °C, NG-11 e Pt/C 20% (carga mássica de 30,55 $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ ) a 10 $\text{mV s}^{-1}$ em solução aquosa de KOH 0,1 M saturada com $\text{O}_2$ e em $\omega = 400, 900, 1600$ e 2500 rpm (ordem crescente de corrente). ....	95
Figura 37. Gráficos de Koutecký-Levich com ajuste linear do G, do tG 940 °C, do NG-11 e do Pt/C 20% (carga mássica de 30,55 $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ ), construídos com os valores de corrente no $E_{1/2}$ em cada $\omega$ das curvas de RRO da Figura 36. ....	95
Figura 38. Imagem de MEV do NG-5 ( $T = 800 \text{ °C}$ , $P = 1:10$ ) na escala de 10 $\mu\text{m}$ . ....	99
Figura 39. Imagem de MEV do NG-13 ( $T = 800 \text{ °C}$ , $P = 1:17$ ) na escala de 10 $\mu\text{m}$ . ....	99
Figura 40. Imagem de MEV do NG-10 ( $T = 660 \text{ °C}$ , $P = 1:10$ ) na escala de 10 $\mu\text{m}$ . ....	99
Figura 41. Imagem de MEV do grafeno na escala de 2 $\mu\text{m}$ . ....	99
Figura 42. Imagem de MEV do NG-10 ( $T = 660 \text{ °C}$ , $P = 1:10$ ) na escala de 2 $\mu\text{m}$ . ....	99
Figura 43. Espectros de XPS de varredura e de alta resolução nas regiões C 1s, O 1s e N 1s dos eletrocatalisadores NG-3 (A, B, C e D) e NG-4 (E, F, G e H). ....	100

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Matriz de um planejamento fatorial $2^2$ . .....	50
Tabela 2. Matriz de coeficientes de contraste do planejamento composto central adotado neste trabalho, onde $x_1$ = fator temperatura e $x_2$ = fator proporção em massa dos precursores. ....	53
Tabela 3. ANOVA de um modelo matemático ajustado a dados experimentais usando regressão múltipla, adaptado de Bezerra et al. (2008) e de Neto, Scarminio e Bruns (2010)..	55
Tabela 4. Níveis empregados no planejamento composto central.....	58
Tabela 5. Matriz do planejamento composto central.....	58
Tabela 6. Teor total de nitrogênio determinado para o NG-9 e reportado para outros N-carbonos na literatura.....	69
Tabela 7. Matriz do planejamento fatorial $2^2$ com as respostas de $n$ obtidas.....	72
Tabela 8. Valores médios e respectivos desvios médios absolutos dos parâmetros eletrocatalíticos obtidos a partir dos ensaios de RRO do planejamento fatorial $2^2$ .....	72
Tabela 9. Efeitos estimados para o planejamento fatorial $2^2$ .....	76
Tabela 10. Valores médios e respectivos desvios médios absolutos dos parâmetros eletrocatalíticos obtidos a partir dos ensaios de RRO em triplicata do PCC.....	84
Tabela 11. Matriz do planejamento composto central com as respostas obtidas de $n$ . ....	86
Tabela 12. ANOVA* para o ajuste do modelo quadrático ( $v = 4$ ) ao PCC. ....	88
Tabela 13. Coeficientes estimados para a equação do modelo quadrático ( $v = 4$ ) ajustado ao PCC, $\alpha = 0,05$ e intervalo de confiança calculado com a $SQ_r$ .....	89
Tabela 14. ANOVA* para o ajuste do modelo quadrático ( $v = 3$ ) ao PCC.....	90
Tabela 15. Coeficientes estimados para a equação do modelo quadrático ( $v = 3$ ) ajustado ao PCC, $\alpha = 0,05$ e intervalo de confiança calculado com a $SQ_r$ .....	91
Tabela 16. ANOVA* para o ajuste do modelo linear ( $v = 5$ ) ao PCC. ....	92
Tabela 17. Coeficientes estimados para a equação do modelo linear ( $v = 5$ ) ajustado ao PCC, $\alpha = 0,05$ e intervalo de confiança calculado com a $SQ_r$ .....	93
Tabela 18. Melhor condição de trabalho identificada para o modelo linear representado pela Equação 53. ....	93
Tabela 19. Valores de $n$ reportados para a RRO eletrocatalisada em KOH 0,1 M por N-carbonos preparados por meio de tratamento térmico.....	97
Tabela 20. Resultados da análise elementar CHN do NG-9, do NG-13 e do NG-14.....	98

Tabela 21. Concentrações atômicas elementares estimadas com a área integrada do pico nos espectros de XPS de alta resolução nas regiões C 1s, O 1s e N 1s do NG-3 e do NG-4 na Figura 43 (B - D e F - H, respectivamente). .....	101
Tabela 22. Configurações de ligação e respectivas concentrações atômicas estimadas a partir dos espectros de XPS de alta resolução obtidos para o NG-3 e o NG-4 nas regiões do C 1s, O 1s e N 1s, na Figura 43 (B - D e F - H). .....	102

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	23
2 OBJETIVOS.....	26
2.1 Objetivo geral.....	26
2.2 Objetivos específicos.....	26
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
3.1 Células a combustível.....	27
3.2 Reação de Redução de Oxigênio.....	30
3.2.1 Eletrodo de disco rotatório.....	33
3.3 Grafeno dopado com nitrogênio.....	38
3.4 Tratamento térmico.....	47
3.5 Planejamento experimental.....	49
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
4.1 Planejamento experimental.....	57
4.2 Dopagem do grafeno com nitrogênio.....	59
4.3 Caracterização eletroquímica.....	60
4.4 Análise estatística.....	61
4.5 Caracterização físico-química.....	62
4.5.1 Difração de raios X.....	62
4.5.2 Espectroscopia Raman.....	62
4.5.3 Análise de fisiossorção de N <sub>2</sub> .....	63
4.5.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	63
4.5.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.....	63
4.5.6 Análise elementar CHN.....	63
4.5.7 Microscopia óptica.....	64
4.5.8 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.....	64

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
5.1 Caracterização morfológica e estrutural do grafeno .....	65
5.2 Preparação dos eletrocatalisadores N-grafeno .....	68
5.3 Estudo das condições de preparação do filme fino eletrocatalítico por meio de um planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> .....	70
5.3.1 Caracterização dos filmes finos eletrocatalíticos .....	76
5.4 Aplicação dos eletrocatalisadores N-grafeno na RRO.....	78
5.5 Ajuste de modelos empíricos às respostas do planejamento composto central .....	86
5.6 Validação do modelo empírico .....	94
5.7 Caracterização química e morfológica dos eletrocatalisadores .....	98
5.8 Direcionamento para investigações futuras .....	104
6. CONCLUSÃO.....	105
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	106

## 1 INTRODUÇÃO

Devido à expressiva emissão de gases de efeito estufa decorrente da exploração de recursos fósseis e às perspectivas globais de crescimento populacional (UNITED NATIONS, 2019), o suprimento das demandas energéticas atuais e futuras exige soluções eficazes e de baixo impacto ambiental. Nesse contexto, as células a combustível de membrana de eletrólito polimérico configuram uma alternativa atraente, pois a conversão da energia química em energia elétrica a partir das reações de oxidação de um combustível (hidrogênio) e de redução de um oxidante (oxigênio) gera como únicos subprodutos água e calor (TICIANELLI; GONZALEZ, 2013).

Entretanto, a Reação de Redução de Oxigênio (RRO) apresenta cinética extremamente lenta devido ao seu sobrepotencial elevado (ZERADJANIN, 2018), e por isso precisa ser eletrocatalisada. A platina é o eletrocatalisador mais utilizado nas aplicações comerciais de células a combustível devido à sua boa atividade na RRO. Mas, além de problemas relacionados à durabilidade das células (KATSOUNAROS et al., 2014; ZHANG et al., 2017; RAMANATHA et al., 2021), as reservas naturais limitadas deste metal contribuem para seu alto custo (cerca de 50% do preço total da célula) (CHANDRAN; GHOSH; RAMAPRABHU, 2018), o que diminui a comercialização em larga escala desses dispositivos (SHINOZAKI et al., 2015).

Portanto, faz-se necessário o desenvolvimento de eletrocatalisadores que além de eficientes sejam de menor custo e com atividade na RRO superior ou comparável às dos eletrocatalisadores comerciais à base de platina (SHAO et al., 2016; ZHANG et al., 2017). Neste sentido, na última década, eletrocatalisadores não metálicos à base de carbono têm sido foco de intensa investigação (YANG et al., 2019). Assim, desde sua primeira aplicação na eletrocatalise da RRO (QU et al., 2010), o grafeno dopado com nitrogênio (N-grafeno) vem sendo amplamente estudado devido à combinação da condutividade eletrônica elevada do grafeno, conferida por sua estrutura conjugada de átomos de carbono hibridizados em  $sp^2$ , e da criação de sítios ativos na RRO promovida pela dopagem com nitrogênio (DING et al., 2013).

O N-grafeno pode ser preparado através do método de tratamento térmico, o qual consiste no aquecimento controlado em alta temperatura de uma mistura sólida de grafeno e um precursor de nitrogênio. A ureia é um precursor de nitrogênio comumente utilizado nesse

processo, em razão de sua abundância natural, baixo custo e elevado teor de nitrogênio em massa (cerca de 46%) (LIN et al., 2012a; SOO et al., 2016). O tratamento térmico apresenta as vantagens do controle simples das condições experimentais e da facilidade de aplicação em larga escala (LU et al., 2013; DAEMS et al., 2014; SOO et al., 2016).

A temperatura do tratamento térmico e a proporção dos precursores na mistura reacional influenciam o teor de nitrogênio dopado e a distribuição de sítios ativos no N-grafeno obtido, influenciando sua atividade na eletrocatalise da RRO (LU et al., 2013). Hassani et al. (2018) prepararam N-grafeno pelo tratamento térmico de grafeno e acetato de amônio a 700 °C, 900 e 1000 °C, e concluíram que 900 °C foi a temperatura ótima para obtenção do maior potencial de início da RRO e número de transferência eletrônica, devido a uma dispersão estrutural homogênea de átomos de nitrogênio. Soo et al. (2016) usaram o tratamento térmico a 900 °C e a diferentes proporções em massa de grafeno e de ureia para preparar óxido de grafeno reduzido dopado com nitrogênio. O eletrocatalisador mais ativo na RRO foi preparado com uma maior quantidade de ureia, e apresentou maior teor de nitrogênio dopado e área superficial eletroquimicamente ativa que os demais.

Outros trabalhos reportaram a otimização de ambas condições de temperatura do tratamento térmico e proporção dos precursores. Kumar et al. (2016), por exemplo, prepararam eletrocatalisadores N-grafeno pelo tratamento térmico de óxido de grafeno e melanina a 800, 900 e 1000 °C. Por conta da presença de nitrogênio piridínico no N-grafeno preparado a 800 °C, os autores selecionaram essa temperatura para preparar N-grafeno em diferentes proporções de massa de óxido de grafeno e melanina – 1:3, 1:5, 1:7 e 1:10, respectivamente – e observaram que 1:5 foi a condição ótima. Semelhantemente, Lu et al. (2013) prepararam N-grafeno através do tratamento térmico de óxido de grafeno e ureia a 700, 800 e 900 °C. A melhor atividade na RRO foi obtida pelo N-grafeno preparado a 800 °C, logo, essa temperatura foi selecionada para preparar outros eletrocatalisadores com proporções em massa de grafeno e de ureia de 1:5, 1:10 e 1:15, respectivamente. O eletrocatalisador preparado na proporção de 1:10 apresentou a melhor atividade na RRO. Todos esses estudos foram conduzidos em meio básico.

No entanto, a abordagem de monitorar a resposta experimental enquanto uma variável (ou fator) é alterada por vez e a outra é mantida em um nível constante ignora o possível efeito de sinergismo ou antagonismo existente entre elas e é uma prática que consome muito tempo e recursos (BEZERRA et al., 2008). Por isso é desejável a adoção de

uma abordagem custo-efetiva multivariada, como o planejamento experimental, pelo qual um experimento é planejado de forma a fornecer dados relevantes que serão coletados apropriadamente e analisados por técnicas estatísticas, a fim de que conclusões válidas e objetivas sejam obtidas (MONTGOMERY, 2017).

Dessa forma, o número de experimentos é reduzido e a informação química extraída dos dados é maximizada, verifica-se se existe efeito de interação entre os fatores estudados sobre a resposta investigada, e o modelo matemático empírico ajustado ao sistema experimental pode ser usado para efetuar previsões estatísticas e encontrar as condições ótimas de realização dos experimentos (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). No planejamento composto central, PCC (BOX; WILSON, 1951), por exemplo, os fatores são avaliados em pelo menos três níveis cada, de forma que modelos empíricos lineares ou quadráticos possam ser ajustados ao sistema experimental (OTTO, 2017).

Nesse sentido, e considerando a versatilidade do tratamento térmico como método de dopagem, essa pesquisa objetiva investigar por meio de um planejamento composto central a influência da proporção em massa dos precursores grafeno e ureia e da temperatura na dopagem por tratamento térmico sobre a atividade do grafeno dopado com nitrogênio na eletrocatalise da RRO em meio básico, e determinar os níveis dos fatores dentro do domínio experimental nos quais essa atividade é maximizada. Dessa forma, almeja-se contribuir para o desenvolvimento racional de eletrocatalisadores não metálicos para a RRO em células a combustível, visando fomentar sua aplicação comercial.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Investigar, através de um planejamento experimental do tipo composto central, como a proporção em massa dos precursores e a temperatura do tratamento térmico influenciam a atividade eletrocatalítica do grafeno dopado com nitrogênio na RRO em meio básico, determinando, através de um modelo empírico, os níveis dos fatores dentro do domínio experimental nos quais essa atividade é maximizada.

### **2.2 Objetivos específicos**

- i. Preparar os eletrocatalisadores N-grafeno de acordo com os ensaios definidos pelo planejamento composto central e aplicá-los na eletrocatalise da RRO em um sistema de eletrodo de disco rotatório;
- ii. Ajustar modelos empíricos às respostas de número de transferência eletrônica obtidas nos testes de RRO, avaliar a qualidade estatística destes por meio da ANOVA, e determinar os níveis dos fatores nos quais a resposta é maximizada;
- iii. Avaliar a influência dos fatores investigados sobre a composição química e aspecto morfológico do N-grafeno por meio de análise elementar CHN, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

De acordo com a Agência Internacional de Energia (do inglês, *International Energy Agency*, IEA), os setores de geração de eletricidade/calor e de transporte são responsáveis atualmente por cerca de  $\frac{2}{3}$  das emissões totais de CO<sub>2</sub>, e as emissões de CO<sub>2</sub> do setor energético constituem cerca de  $\frac{3}{4}$  das emissões globais de gases de efeito estufa (IEA, 2020). Ademais, a projeção de crescimento da população mundial ao marco de 8,5 bilhões de pessoas em 2030 (UNITED NATIONS, 2019) evidencia a necessidade de diversificação das fontes energéticas atuais para fontes alternativas que sejam igualmente eficientes, mas de baixo impacto ambiental.

Nesse sentido, as células a combustível supridas com hidrogênio/oxigênio são tidas como uma solução promissora, uma vez que a partir da Reação de Oxidação de Hidrogênio (ROH) no ânodo e da RRO no cátodo, são produzidos somente eletricidade, água e calor (TICIANELLI; GONZALEZ, 2013). No entanto, o seu atual custo de produção é elevado e o volume de unidades produzidas é reduzido.

O preço dos eletrocatalisadores catódicos à base de platina, utilizados devido à cinética lenta da RRO, contribui com cerca de 50% desse custo de produção (MARTINEZ et al., 2019). Por isso, o desenvolvimento de eletrocatalisadores catódicos eficientes sem platina, ou melhor ainda, não metálicos, pode contribuir para a comercialização em larga escala das células a combustível, uma vez que o aumento do volume de unidades produzidas por fábrica reduziria o custo específico de cada um de seus componentes (IEA, 2019).

Portanto, o desenvolvimento de eletrocatalisadores não metálicos para a RRO, como o N-grafeno, através de um método simples e que pode facilmente ser adaptado à escala industrial, como o tratamento térmico, por meio do emprego racional dos recursos de pesquisa, utilizando uma estratégia de planejamento experimental, é de extrema importância. E este é precisamente o escopo desta investigação.

#### 3.1 Células a combustível

A célula a combustível foi descoberta em 1839 por Sir William Grove (GROVE, 1839a, 1839b), e seu artigo publicado em 1845 é considerado o primeiro a reportar uma célula a combustível operante (GROVE, 1842). Nele, Sir Grove mostrou uma pilha voltaica

de 50 células unitárias em operação, nas quais eletrodos de platina foram imersos em tubos contendo hidrogênio, nos ânodos, e em tubos contendo oxigênio, nos cátodos, tendo como eletrólito  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluído.

A partir de sua descoberta, diversos outros tipos de células a combustível foram desenvolvidos (SANDSTEDE et al., 2003; IEA, 2005), como a célula a combustível alcalina (AFC, do inglês, *Alkaline Fuel Cell*), patenteada por James Reid em 1903 (REID, 1903). Francis Bacon foi o primeiro a utilizar eletrodos metálicos em AFC (BACON, 1960), nas quais trabalhou por mais de 25 anos (SANDSTEDE et al., 2003). Ainda na década de 1960, a companhia americana Pratt & Whitney *Aircraft* obteve a patente da tecnologia da AFC de Bacon para adaptá-la à missão Apollo da NASA (do inglês, *National Aeronautics and Space Administration*).

As células a combustível foram escolhidas para a geração de energia elétrica a bordo das missões pelo programa espacial da NASA por sua potência, eficiência, segurança, flexibilidade, maturidade para o desenvolvimento até então e produção de água potável a bordo (WARSHAY; PROKOPIUS, 1990). Em consequência disso, houve um interesse crescente na área de desenvolvimento e pesquisa voltado a esses dispositivos (WARSHAY; PROKOPIUS, 1990).

De fato, a área espacial foi a principal aplicação das AFC (WARSHAY; PROKOPIUS, 1990; SANDSTEDE et al., 2003). Porém sua comercialização em larga escala em outras áreas foi dificultada pelo uso do eletrólito líquido básico, devido aos problemas de inundação ou secagem dos eletrodos e da precipitação de carbonato, fruto da reação dos íons  $\text{OH}^-$  com o  $\text{CO}_2$  do ar, o qual acarretava o bloqueio dos poros dos eletrodos (PAN et al., 2018).

Por volta dos anos 2000 surgiram os primeiros trabalhos envolvendo as Células a Combustível de Membrana Trocadora de Ânions, AEMFC (do inglês, *Anion Exchange Membrane Fuel Cell*) (DEKEL, 2018). Assim como nas PEMFC (do inglês, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), cuja tecnologia já é bem amadurecida, as AEMFC utilizam um eletrólito polimérico sólido, nesse caso para a condução dos íons  $\text{OH}^-$ , o que resolveu o problema do uso do eletrólito líquido.

Nas AEMFC supridas com hidrogênio e oxigênio (FIGURA 1), os íons  $\text{OH}^-$  são produzidos no cátodo pela RRO e conduzidos ao ânodo através da membrana polimérica,

onde participam da ROH. Como resultado do processo global ocorrendo na célula, água e eletricidade são produzidas (DEKEL, 2018).

A tecnologia das PEMFC é mais amadurecida que a das AEMFC, apesar do número crescente de pesquisas voltadas às AEMFC nos últimos anos (DEKEL, 2018; GOTTFELD et al., 2018; PAN et al., 2018; FERRIDAY; MIDDLETON, 2021), e inclusive está disponível no mercado em diversas aplicações. No entanto o custo de produção das PEMFC restringe sua comercialização em larga escala, devido, em grande parte, ao preço dos eletrocatalisadores à base de platina utilizados e também à cinética dificultosa da RRO em meio ácido (MARTINEZ et al., 2019).

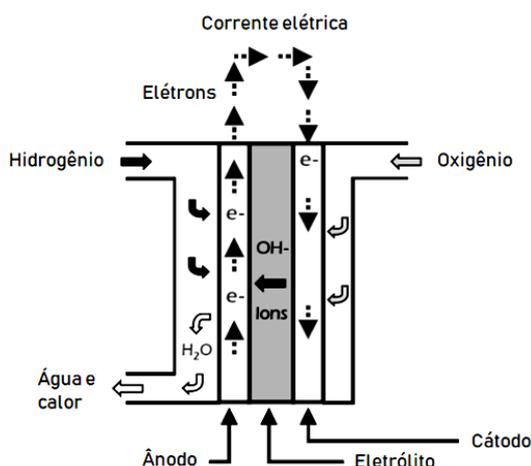


Figura 1. Representação esquemática de uma AEMFC, adaptada de International Energy Agency (2005).

E nisso reside uma das vantagens das AEMFC frente às PEMFC: sua menor projeção de custo. O uso de eletrólito básico minimiza problemas relacionados à corrosão (PAN et al., 2018). Por conta disso, há uma gama maior de materiais menos caros que podem ser utilizados para a construção da célula (DEKEL, 2018; GOTTFELD et al., 2018). As membranas têm baixo custo projetado (GOTTFELD et al., 2018), e outros combustíveis podem ser utilizados além do hidrogênio puro, como a hidrazina e a amônia (GOTTFELD et al., 2018), sendo possível a cogeração de eletricidade e produtos químicos de alto valor agregado (PAN et al., 2018).

Finalmente, devido à cinética facilitada da RRO em meio básico, eletrocatalisadores de metais não preciosos ou não metálicos podem ser utilizados no cátodo (DEKEL, 2018; GOTTFELD et al., 2018; PAN et al., 2018), o que reduz

consideravelmente o custo por quilowatt de potência das AEMFC (DEKEL, 2018). Portanto, na última década, o desenvolvimento de eletrocatalisadores carbonáceos livres de metal tem sido a vertente de mais rápido crescimento dentro da pesquisa de eletrocatalisadores para a RRO (YANG et al., 2019) e é de extrema importância para facilitar a comercialização em larga escala dessas células a combustível.

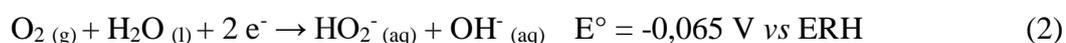
### 3.2 Reação de Redução de Oxigênio

A RRO é uma reação irreversível multieletrônica (BLIZANAC; ROSS; MARKOVIC, 2007; GE et al., 2015), cuja cinética lenta decorre de seu elevado sobrepotencial de ativação. Bard et al. (2001) definiram sobrepotencial como “o potencial adicional (além da requisição termodinâmica) necessário para conduzir uma reação em determinada velocidade”. Devido à sua irreversibilidade, é necessária a aplicação de um potencial maior que seu valor de equilíbrio para que a barreira de ativação seja superada e a reação possa ocorrer (BRETT; BRETT, 1993; ZOSKI, 2007). Na RRO esse sobrepotencial é originado da elevada força da ligação dupla na molécula de  $O_2$  ( $498 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (GEWIRTH; THORUM, 2010; KONG; CHENG, 2017), o que resulta em uma ativação cineticamente lenta (GEWIRTH; THORUM, 2010).

Como o sobrepotencial está diretamente relacionado à eficiência elétrica da célula a combustível (MAYRHOFER et al., 2008; GEWIRTH; THORUM, 2010), é desejável que a RRO seja conduzida o mais próximo possível das condições reversíveis (SONG; ZHANG, 2008; WU et al., 2018). Por isso são empregados eletrocatalisadores para facilitar a transferência de carga, os quais são comumente selecionados com base em sua habilidade de reduzir sobrepotenciais (FABER; JIN, 2014). Tal habilidade está diretamente associada à energia de ligação dos intermediários reacionais nos sítios ativos específicos do material (NØRSKOV et al., 2004; KOPER, 2011; JIAO et al., 2014), a qual deve ser moderada em um eletrocatalisador ideal (JIAO et al., 2014).

Em meio básico há três vias reacionais possíveis para a redução da molécula de oxigênio a íons  $OH^-$ : a redução total direta envolvendo 4 elétrons (Equação 1), a redução total em série envolvendo duas etapas com 2 elétrons cada e a formação do intermediário  $HO_2^-$  (Equações 2 e 3), e a redução parcial envolvendo 2 elétrons com o ânion  $HO_2^-$  como um dos produtos finais (Equação 2), seguida ou não por sua decomposição catalítica

(Equação 4) (ZHANG, 2008; RAMASWAMY; MUKERJEE, 2012). A semi-reação de oxidação do hidrogênio no ânodo fecha o circuito elétrico (Equação 5), e a reação global em uma célula a combustível em meio básico está representada na Equação 6.



Em meio ácido, a redução total direta da molécula de oxigênio está representada pela Equação 7 (ZHANG, 2008).



Como no processo de redução total das moléculas de oxigênio em meio ácido e básico existem quatro etapas de transferência de prótons, o potencial padrão de redução varia de 1,230 a 0,401 V vs ERH à medida que o valor de pH do eletrólito aumenta de 0 a 14, o que reflete em uma diminuição do sobrepotencial da primeira etapa de transferência eletrônica: a adsorção da molécula de oxigênio à superfície do eletrocatalisador (RAMASWAMY; MUKERJEE, 2012). Por conta disso, a cinética da RRO é facilitada em meio básico.

Ademais, além do mecanismo de transferência eletrônica de esfera interna, o qual envolve a adsorção da espécie reagente à superfície do eletrocatalisador, o mecanismo de esfera externa também é possível em meio básico, através da interação de moléculas de oxigênio solvatadas no plano externo de Helmholtz por meio de ligações de hidrogênio a espécies  $\text{OH}^-$  provenientes do eletrólito adsorvidas na superfície do eletrocatalisador

(FIGURA 2). Essa interação fraca favorece a redução da molécula de oxigênio ao ânion  $\text{HO}_2^-$ , o qual pode ser na sequência liberado no eletrólito ou reduzido a  $\text{OH}^-$ , dependendo do eletrocatalisador utilizado (RAMASWAMY; MUKERJEE, 2012). Esse segundo mecanismo não ocorre em meio ácido.

Esses fatores justificam a cinética facilitada da RRO em meio básico e abrem espaço para a utilização de eletrocatalisadores de metais não nobres e até mesmo não metálicos. De fato, ainda na década de 1960 foi publicado o primeiro artigo reportando o emprego de um eletrocatalisador de metal não nobre na RRO, a ftalocianina de cobalto (JASINSKI, 1964), sendo este trabalho o precursor de muitos outros nesse novo ramo de investigação (MARTINEZ et al., 2019).

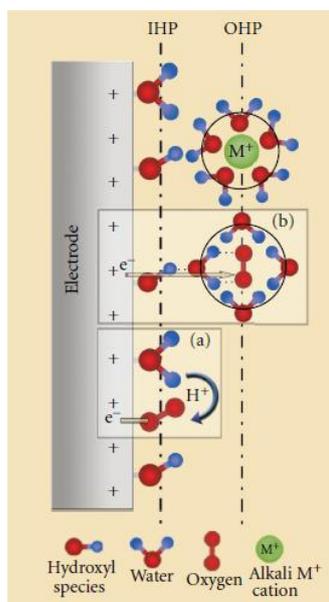


Figura 2. Representação esquemática da estrutura da dupla camada elétrica durante a RRO em meio básico com ilustração dos processos de transferência eletrônica no Plano Interno de Helmholtz (IHP) e no Plano Externo de Helmholtz (OHP) (RAMASWAMY e MURKEJEE, 2012).

Já o primeiro trabalho a empregar um eletrocatalisador não metálico na RRO, o qual consistia em arranjos de nanotubos de carbono dopados com nitrogênio alinhados verticalmente, foi publicado em 2009 (GONG et al., 2009). E no ano seguinte, foi publicado o primeiro trabalho a empregar o N-grafeno na eletrocatalise da RRO (QU et al., 2010).

No entanto, o rápido e crescente desenvolvimento de novos eletrocatalisadores para a RRO observado nos últimos anos não seria factível se cada um deles fosse testado diretamente em células a combustível, uma vez que o processo de otimização do conjunto

membrana-eletrodo é complicado e demorado (MAYRHOFER et al., 2008) e deve ser realizado para cada eletrocatalisador (SUNTIVICH et al., 2010). Além disso, as incertezas relacionadas ao transporte de massa nos eletrodos de difusão gasosa, o gerenciamento de água neles e a possível utilização incompleta do eletrocatalisador tornavam difícil a estimativa de sua atividade cinética intrínseca (SCHMIDT; GASTEIGER, 2003).

Por conta disso, em 1994 Gloaguen et al. (1994) utilizaram pela primeira vez um eletrodo de disco rotatório (EDR) para corrigir o efeito do transporte de massa em solução e avaliar a atividade de eletrocatalisadores de platina suportados em carbono. O EDR, desenvolvido por Benjamim Levich em 1952, permite que se controle de forma reprodutível a velocidade na qual espécies eletroativas são transportadas à superfície do eletrodo (DALTON, 2016). No entanto, a camada eletrocatalítica utilizada por Gloaguen et al. (1994) era espessa (1 a 6  $\mu\text{m}$ ) e tornava necessário o emprego de um modelo matemático para calcular parâmetros cinéticos, uma vez que a difusão dentro do filme eletrocatalítico precisava ser levada em consideração.

Para superar essa dificuldade, em 1998 foi desenvolvido o método do eletrodo disco rotatório recoberto com um filme fino do eletrocatalisador, ou TF-RDE (do inglês, *Thin-Film Rotating Disk Electrode*), o qual consiste em afixar o eletrocatalisador na forma de pó em um EDR de carbono vítreo através de um filme fino de Nafion (SCHMIDT et al., 1998). Dessa forma, a difusão no filme pode ser negligenciada e a determinação dos parâmetros cinéticos pode ser realizada considerando 100% de utilização do eletrocatalisador (SCHMIDT; GASTEIGER; BEHM, 1999). Desde então, essa técnica tornou-se uma ferramenta importante para a triagem rápida de novos eletrocatalisadores para a RRO (SUNTIVICH et al., 2010).

### 3.2.1 Eletrodo de disco rotatório

O EDR é um tipo de eletrodo hidrodinâmico que funciona em condições de convecção forçada (BRETT; BRETT, 1993). Consiste em um disco de um material condutor inserido em um cilindro de material isolante, onde somente sua superfície é exposta. Esse eletrodo é então acoplado a um rotador cuja velocidade pode ser controlada pelo operador (FIGURA 3).

Para que uma reação eletródica ocorra, deve haver o transporte das espécies reagentes do seio da solução até a superfície do eletrodo e o processo de transferência eletrônica na interface eletrodo/eletrólito (XING; YIN; ZHANG, 2014). Esse transporte de massa pode ocorrer através de três formas: difusão, o movimento de espécies químicas devido a um gradiente de concentração na solução; migração, o movimento de íons devido a um gradiente de campo elétrico na solução; e convecção, o movimento de espécies causado por um movimento físico bruto da solução (como agitação, gradiente de temperatura ou rotação do eletrodo, por exemplo) (XING; YIN; ZHANG, 2014).

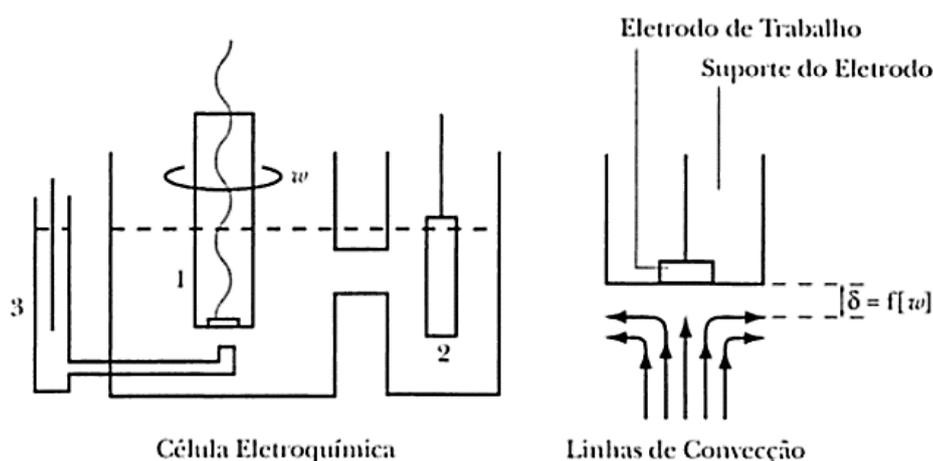


Figura 3. Célula eletroquímica com EDR e representação do fluxo do eletrólito na superfície deste (TICIANELLI e GONZALEZ, 2013).

O uso de eletrólito suporte em células eletroquímicas torna negligenciável a contribuição do processo de migração para o transporte de massa (BARD et al., 2001). Dessa forma, apenas os processos de difusão e de convecção contribuem para o fluxo das espécies químicas durante as medições eletroquímicas, e conseqüentemente, para a corrente registrada.

Na ausência do processo de convecção, a espessura da camada de difusão aumenta com o passar do tempo de reação conforme a Equação 8, onde  $\delta$  é a espessura da camada de difusão,  $D_i$  é o coeficiente de difusão da espécie reagente  $i$  e  $t$  é o tempo de reação (XING; YIN; ZHANG, 2014). Entretanto, para estudar a cinética e o mecanismo de uma reação eletródica é necessário que o transporte de massa para a superfície do eletrodo seja controlado e bem conhecido (GLOAGUEN et al., 1994; SHAO et al., 2016), sendo esta a grande vantagem de utilizar um EDR em medidas de RRO.

$$\delta = \sqrt{\pi D_i t} \quad (8)$$

A convecção criada pela rotação do eletrodo mantém uma concentração de espécies uniforme e igual à do seio da solução a partir da camada de difusão,  $x > \delta$  ( $x$  representa a distância da superfície do EDR), mas dentro dela,  $0 < x < \delta$ , a velocidade do transporte de espécies é controlada por difusão. A rotação do EDR forma um fluxo de massa a partir do seio da solução até a sua superfície, à qual o fluxo é normal (BARD et al., 2001; XING; YIN; ZHANG, 2014). Devido à força centrífuga, esse fluxo é espalhado paralelamente a partir do centro da superfície em uma direção radial, de forma laminar (BARD et al., 2001) (FIGURA 3).

À medida que a velocidade de rotação do EDR aumenta, a espessura da camada de difusão diminui (Equação 9) e a corrente limitada por difusão ( $I_d$ ) aumenta (Equação 10) (BARD et al., 2001). A Equação 10 é conhecida como equação de Levich, onde  $n$  é o número de transferência eletrônica,  $F$  é a constante de Faraday,  $A$  é a área do eletrodo,  $\omega$  é a velocidade angular de rotação do EDR,  $\nu$  é a viscosidade cinemática da solução eletrolítica,  $C_i$  é a concentração da espécie reagente  $i$  no seio da solução e 0,2 é uma constante de conversão usada quando  $\omega$  é expressa em rpm (BARD et al., 2001; LIN et al., 2012a; XING; YIN; ZHANG, 2014).

$$\delta = 1,61 D_i^{2/3} \omega^{-1/2} \nu^{1/6} \quad (9)$$

$$I_d = 0,2 n F A D_i^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C_i \quad (10)$$

A convecção criada pelo EDR interrompe a expansão contínua da camada de difusão, fazendo sua espessura permanecer em um valor fixo de acordo com a velocidade de rotação do eletrodo (XING; YIN; ZHANG, 2014). Dessa forma é possível controlar a velocidade em que as espécies reagentes chegam ao eletrodo e investigar a cinética do processo com grande reprodutibilidade e precisão (BRETT; BRETT, 1993; BARD et al., 2001).

Na Figura 4 é mostrada uma curva típica da RRO registrada no sentido catódico em um experimento do tipo TF-RDE. Na região de controle cinético, a reação envolvendo o par redox  $O_2/OH^-$  está em equilíbrio e por isso a densidade de corrente líquida é igual a zero. Quando o sobrepotencial atinge um valor suficientemente alto, o qual depende do material

eletródico utilizado, a RRO tem início e uma resposta de densidade de corrente começa a ser registrada. Tal sobrepotencial é chamado de potencial de início ( $E_{\text{início}}$ ) da reação (JIAO et al., 2014; GE et al., 2015).

A partir desse ponto, o processo reacional está sob controle misto cinético-difusional, pois tanto limitações de natureza cinética quanto de transporte de massa contribuem para a densidade de corrente registrada. O potencial associado ao ponto médio dessa região é chamado de potencial de meia-onda ( $E_{1/2}$ ). Na região de controle difusional, é formado um platô ao final da curva no qual a densidade de corrente permanece constante, pois em sobrepotenciais muito elevados a RRO é limitada apenas pelo transporte das espécies eletroativas até a superfície eletródica, que depende da velocidade de rotação do EDR. A densidade de corrente associada a essa região é chamada de densidade de corrente limitada por difusão ( $j_d$ ) (JIAO et al., 2014; GE et al., 2015).

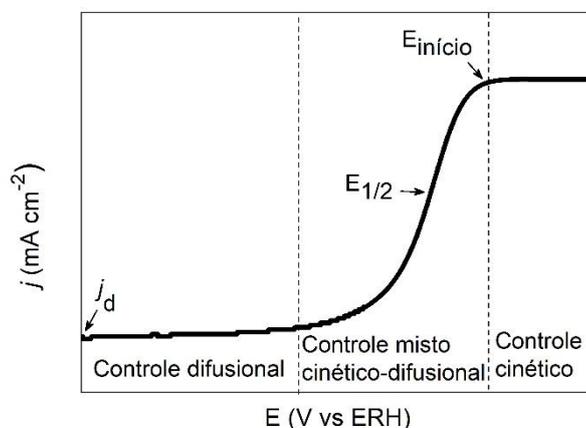


Figura 4. Curva típica da RRO.

O  $E_{\text{início}}$ , o  $E_{1/2}$  e a  $j_d$  são parâmetros utilizados para avaliar a atividade de electrocatalisadores na RRO (JIAO et al., 2014; GE et al., 2015). Quanto mais positivo for o  $E_{\text{início}}$ , menor o sobrepotencial necessário para iniciar a RRO e mais ativo é o electrocatalisador (DAEMS et al., 2014; JIAO et al., 2014). Da mesma forma, é desejável que o valor de  $E_{1/2}$  seja o mais positivo possível. Já a  $j_d$  está relacionada ao rendimento elétrico da reação, dependendo de  $n$  e de  $\omega$ , de acordo com a equação de Levich (Equação 10).

O próprio  $n$  é um parâmetro para avaliar a seletividade da RRO electrocatalisada pelas vias de redução total ( $n = 4$ ) ou parcial ( $n = 2$ ) da RRO. Para aplicação em células a combustível é desejável que a reação apresente seletividade pela redução total do oxigênio.

O valor de  $n$  pode ser estimado a partir da equação de Koutecký-Levich (Equação 11), a qual descreve a contribuição da corrente sob controle cinético ( $I_k$ ) e difusional ( $I_d$ ) para a corrente total registrada ( $I$ ). A corrente limitada por difusão está representada na Equação 10 e a corrente cinética na Equação 12, onde  $k(E)$  é a constante de velocidade dependente do potencial.

O gráfico do recíproco de  $I$  em função do recíproco da raiz quadrada de diferentes valores de  $\omega$ , com os valores de  $I$  coletados em um valor de potencial dentro da região sob controle misto da RRO, segue a equação de Koutecký-Levich (ZOSKI, 2007). Ao relacionar diretamente a equação de reta desse gráfico à equação de Koutecký-Levich, e conhecendo os valores das constantes e variáveis envolvidas, o  $n$  da RRO eletrocatalisada pode ser estimado a partir de sua inclinação angular (XING; YIN; ZHANG, 2014).

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_d} \quad (11)$$

$$I_k = F \times A \times n \times k(E) \times C_i \quad (12)$$

O intercepto dessa reta é igual à corrente cinética da RRO,  $I_k$ . De acordo com a equação de Koutecký-Levich,  $I_k$  corresponde a um valor infinito de  $\omega$  no qual a densidade de corrente não mais é afetada por limitações de transporte de massa (DALTON, 2016). Por essa razão, Shin et al. (2015) consideram a  $I_k$  um parâmetro melhor para avaliação da atividade na RRO que a  $I_d$ , a qual depende da concentração de oxigênio no eletrólito e pode ser afetada por diferentes condições de temperatura e pressão (SHIN et al., 2015).

Outro parâmetro eletrocatalítico comumente utilizado é o coeficiente angular de Tafel ( $b$ ). A equação de Tafel (Equação 13) expressa a relação linear existente entre  $\log I$  e o sobrepotencial,  $\eta$  (BRETT; BRETT, 1993). Esta é chamada de relação de Tafel e apenas pode ser observada em reações irreversíveis de cinética lenta, as quais requerem sobrepotenciais de ativação significativos (BARD et al., 2001), como a RRO.

$$\eta = a + b \log I \quad (13)$$

No diagrama de Tafel, os dados de uma curva de RRO são apresentados com o potencial variando em função de  $\log j$  (GILEADI, 1993). A RRO é uma reação de cinética

mista, pois sofre influência tanto da transferência de carga quanto do transporte de massa, e por isso é necessário compensar a limitação deste último na equação de Tafel (GOJKOVI; ZECEVIC; SAVINELL, 1998) (Equação 14). No diagrama de Tafel corrigido por transporte de massa, o potencial varia em função de  $\log((j_d \times j)/(j_d - j))$ .

$$\eta = a + b \log\left(\frac{j_d \times j}{j_d - j}\right) \quad (14)$$

Os valores de  $b$  extraídos destes diagramas na região de potencial de controle cinético, na qual  $j$  não é limitada por transporte de massa (GILEADI, 1993), podem ser usados para indicar a etapa determinante da velocidade (edv) para cada eletrocatalisador (FLETCHER, 2009; SHINAGAWA; GARCIA-ESPARZA; TAKANABE, 2015). Para a RRO dois valores de  $b$  são comumente observados, 60 mV dec<sup>-1</sup> ou 120 mV dec<sup>-1</sup>, indicando que a edv é uma etapa química ou eletroquímica, respectivamente (FLETCHER, 2009).

Considerando o mecanismo associativo da RRO eletrocatalisada em meio básico, a etapa química seria a reação das espécies O<sub>2</sub><sup>-</sup> adsorvidas com moléculas de H<sub>2</sub>O para formar OH<sup>-</sup>, e a etapa eletroquímica, a primeira etapa de transferência eletrônica às moléculas de oxigênio adsorvidas para formar as espécies O<sub>2</sub><sup>-</sup>, se o valor de  $b$  tiver sido obtido em sobrepotenciais baixos (essas etapas serão descritas pelas Equações 16 e 15, respectivamente, apresentadas posteriormente na discussão dos mecanismos da RRO na seção 3.3) (SHINAGAWA; GARCIA-ESPARZA; TAKANABE, 2015). No entanto, o valor de  $b$  pode variar dependendo do material de eletrodo e da janela de potencial (SONG; ZHANG, 2008).

### 3.3 Grafeno dopado com nitrogênio

Dentro da área de pesquisa de eletrocatalisadores não metálicos para a RRO, o grafeno é um dos precursores de carbono mais utilizados (DAEMS et al., 2014; HIGGINS et al., 2016; WU et al., 2016; XIA et al., 2016; TANG; ZHANG, 2017) devido à sua elevada condutividade térmica e elétrica (DAEMS et al., 2014; XIA et al., 2016; TANG; ZHANG, 2017), grande área superficial teórica, estrutura planar, estabilidade química e facilidade de funcionalização (WU et al., 2016). Foi isolado pela primeira vez por Konstantin Novoselov e Andre Geim em 2004 através da exfoliação mecânica de pequenos pedaços de grafite

pirolítica altamente orientada com uma fita adesiva (NOVOSELOV et al., 2004). Por seus experimentos inovadores com o grafeno, Geim e Novoselov receberam o prêmio Nobel de Física em 2010 (NOBEL PRIZE, 2020).

A estrutura química do grafeno consiste em uma monocamada bidimensional de átomos de carbono hibridizados em  $sp^2$  organizados em um arranjo hexagonal (HIGGINS et al., 2016). No entanto, é comum encontrar, principalmente em investigações experimentais, o termo grafeno sendo atribuído a estruturas formadas por multicamadas, e não apenas uma monocamada isolada (AMBROSI et al., 2014; HIGGINS et al., 2016). Além disso, suas propriedades físico-químicas dependem fortemente da forma de obtenção (SU; HU, 2020), podendo haver defeitos e grupos funcionais em extensões variáveis em sua estrutura (AMBROSI et al., 2014). Por conta disso, Ambrosi et al. (2014) recomendam que pesquisas envolvendo materiais relacionados ao grafeno apresentem caracterizações e descrições completas para uma melhor compreensão de sua natureza.

Na estrutura do grafeno puro, cada átomo de carbono possui três orbitais atômicos hibridizados em  $sp^2$  e um orbital atômico p (ATKINS et al., 2010). As ligações  $\sigma$  oriundas da interação dos orbitais  $sp^2$  de átomos de carbono adjacentes ao longo da folha de grafeno dão origem a uma banda eletrônica  $\sigma$ , uma banda de valência preenchida completamente (NETO et al., 2009), a qual é responsável pela maior parte das propriedades elásticas e relacionadas à energia de ligação do material (CHOI; LEE, 2012).

Já a interação dos orbitais p puros de átomos de carbono adjacentes, perpendiculares ao plano da rede e semipreenchidos, forma ligações  $\pi$  ao longo da folha que dão origem a uma banda eletrônica  $\pi$  (NETO et al., 2009). Por esta ser semipreenchida, os elétrons podem deslocar-se livremente na estrutura do grafeno, o que resulta em sua excelente condutividade elétrica (CHOI; LEE, 2012). Por conta disso, o grafeno exibe condutividade metálica e pode ser considerado um semicondutor de *band gap* (intervalo de energia entre as bandas eletrônicas de valência e de condução) zero (FAN et al., 2016), o que diminui sua atividade eletrocatalítica (SHAO et al., 2019).

Devido à distribuição homogênea de densidade de carga e de spin sobre os átomos de carbono na estrutura do grafeno puro, faltam sítios ativos que possam induzir a adsorção específica da molécula de  $O_2$  durante a RRO (RIVERA; GARCÍA; PASTOR, 2018; GAO et al., 2019; YANG et al., 2019). Por conta disso, o grafeno puro tem atividade eletrocatalítica muito limitada nessa reação e conduz a RRO pela via reacional envolvendo

2 elétrons (HIGGINS et al., 2016). Para favorecer a eletrocatalise da RRO pela via de 4 elétrons, é necessário modular as propriedades eletrônicas do grafeno, o que pode ser alcançado através de dopagem substitucional.

A dopagem substitucional consiste na inserção de heteroátomos doadores ou aceptores de elétrons na estrutura de um material para deslocar controladamente suas bandas eletrônicas (JOUCKEN et al., 2015). Quando heteroátomos são inseridos em sua estrutura, ocorre uma redistribuição das densidades de carga e de spin no grafeno devido às diferenças de eletronegatividade, tamanho atômico e configurações de ligação (RIVERA; GARCÍA; PASTOR, 2018; GAO et al., 2019; SHAO et al., 2019; YANG et al., 2019). Tal redistribuição cria sítios eletrocatalíticos ativos para a RRO (SHAO et al., 2019), além de modificar a hidrofobicidade/hidrofilicidade do material (YANG et al., 2019), sua função de trabalho e a energia de adsorção dos intermediários reacionais (SHAO et al., 2019; YANG et al., 2019).

Dentre os vários heteroátomos que já foram incorporados com sucesso em materiais carbonáceos, tais como B, N, O, F, Si, P, S, Cl, As, Se, Br, Te e I (WU et al., 2018; GAO et al., 2019; YANG et al., 2019), o nitrogênio é o mais comumente utilizado (DAEMS et al., 2014; WU et al., 2018; SU; HU, 2020). O raio atômico comparável dos átomos de carbono e de nitrogênio favorece a inserção substitutiva destes últimos na estrutura do grafeno em diferentes configurações de ligações covalentes fortes (WU et al., 2016; YANG et al., 2019), devido aos cinco elétrons de valência do nitrogênio (WU et al., 2016).

Os pares eletrônicos isolados dos átomos de nitrogênio participam do sistema conjugado deslocalizado da estrutura  $sp^2$  do grafeno aumentando sua atividade eletrocatalítica (ZHENG et al., 2012), e a diferença de eletronegatividade entre os átomos de carbono ( $\chi_p = 2,55$ ) e de nitrogênio ( $\chi_p = 3,04$ ) polariza essa estrutura, favorecendo a formação de sítios ativos para a RRO (ZHENG et al., 2012; WU et al., 2016, 2018). A polarização induz a redistribuição da densidade de spin e de carga no N-grafeno. Os átomos de carbono com maior densidade de spin tornam-se os sítios eletrocatalíticos preferenciais para a adsorção e redução das moléculas de oxigênio, e em segundo lugar, átomos de carbono com maior carga parcial positiva (ZHANG; XIA, 2011; GENG et al., 2015).

Kim et al. (2020) realizaram uma extensa investigação experimental de eletrocatalisadores de óxido de grafeno reduzido dopado com nitrogênio e utilizaram sua caracterização estrutural para desenvolver modelos qualitativos de DFT (do inglês, *Density*

*Functional Theory*, ou Teoria do Funcional da Densidade), a fim de estudar os diferentes mecanismos da RRO nesses materiais. Independentemente do mecanismo de reação ou do pH do eletrólito, os autores identificaram os átomos de carbono hibridizados em  $sp^2$  próximos às regiões oxidadas no grafeno como os sítios ativos dominantes na eletrocatalise da RRO.

Kim et al. (2020) observaram que os sítios mais reativos no eletrocatalisador estão relacionados a um aumento local na densidade de spin, e por isso estão frequentemente localizados no limite de regiões com átomos de carbono nas hibridizações  $sp^2$  e  $sp^3$  ou adjacentes aos átomos de nitrogênio dopados. Mas como nas condições de operação da RRO esses últimos sítios estão tipicamente recobertos por espécies  $H^+/OH^-$ , dependendo do eletrólito, a atividade eletrocatalítica é dominada pelos primeiros. Portanto, concluem que a atividade na RRO, e possivelmente sua seletividade, dependem do ambiente químico geral em torno do sítio ativo e da presença de átomos de nitrogênio dopados (KIM et al., 2020).

Outro fator que justifica a atividade eletrocatalítica do N-grafeno é a diferença energética entre seus orbitais HOMO (do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), que reflete seu nível de reatividade química (ZHANG; XIA, 2011; GENG et al., 2015). Zhang e Xia (2011) apontaram que uma pequena diferença energética entre esses orbitais indica alta reatividade química, uma vez que é energeticamente favorável adicionar elétrons ao LUMO ou extrair elétrons do HOMO para que determinada reação ocorra, e estimaram, a partir de cálculos computacionais, que essa diferença energética é reduzida em duas vezes quando um átomo de nitrogênio é substituído em  $C_{46}H_{20}$  para formar  $C_{45}NH_{20}$  na simulação.

No N-grafeno, os átomos de nitrogênio dopados podem assumir três configurações principais de ligação (FIGURA 5): N-piridínico, N-pirrólico e N-grafítico. O N-piridínico aparece hibridizado em  $sp^2$ , é ligado a dois átomos de carbono nas extremidades ou defeitos das folhas de grafeno, e possui um par de elétrons isolados (MATTER; ZHANG; OZKAN, 2006; WANG; MAIYALAGAN; WANG, 2012; WANG; SHI, 2015; WEI et al., 2015; SHAO et al., 2019). É possível que sua forma oxidada também ocorra, na qual o N-piridínico aparece ligado a um átomo de oxigênio (WANG; MAIYALAGAN; WANG, 2012; WANG; SHI, 2015).

O N-pirrólico ocorre hibridizado em  $sp^2$  ou  $sp^3$  e ligado a dois átomos de carbono em anéis de cinco membros nas extremidades ou defeitos das folhas de grafeno (DAEMS et

al., 2014; WANG; SHI, 2015), e pode contribuir com até dois elétrons para condução na banda semipreenchida  $\pi^*$  (MATTER; ZHANG; OZKAN, 2006; WANG; MAIYALAGAN; WANG, 2012; WEI et al., 2015; ZHANG et al., 2016; SCARDAMAGLIA et al., 2017; SHAO et al., 2019). Já o N-grafítico, hibridizado em  $sp^2$  e ligado a três átomos de carbono, ocorre substituído diretamente nos anéis hexagonais do grafeno (MATTER; ZHANG; OZKAN, 2006; WANG; MAIYALAGAN; WANG, 2012), e contribui com um elétron para a banda de condução semipreenchida  $\pi^*$  (MATTER; ZHANG; OZKAN, 2006; WANG; SHI, 2015; WU et al., 2016; SCARDAMAGLIA et al., 2017; SHAO et al., 2019).

Por conta da hibridização em  $sp^2$ , os átomos nas configurações N-piridínica e N-grafítica exercem influência mínima sobre a estrutura das folhas de grafeno, diferentemente do N-pirrólico, que por conta da hibridização em  $sp^3$ , interrompe a estrutura planar das folhas (WANG; SHI, 2015). Wang, Tsetseris e Pantelides (2013) realizaram cálculos computacionais extensivos e reportaram que o tipo de defeito presente na estrutura do grafeno determina a configuração de ligação dos átomos de nitrogênio dopados, a saber, N-grafítico em vacâncias únicas, N-piridínico em vacâncias duplas, e N-pirrólico em vacâncias duplas em extremidades do tipo *armchair* (do inglês, poltrona). Além disso, como apontam Tian et al. (2017), a configuração de ligação dos dopantes depende fortemente dos precursores e das condições de dopagem.

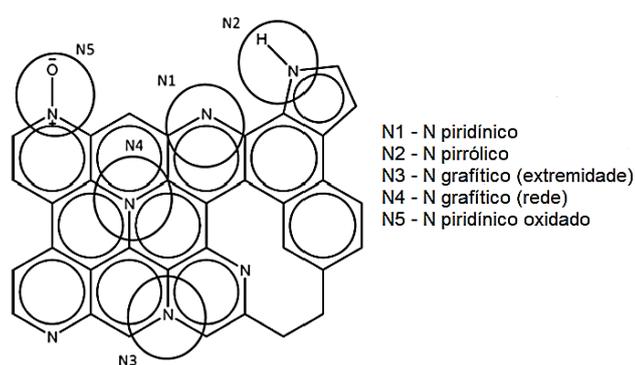


Figura 5. Configurações de ligação do nitrogênio no grafeno dopado, adaptado de Daems et al. (2014).

Sabe-se que essas configurações de ligação influenciam a atividade eletrocatalítica do grafeno (WANG; TSETSERIS; PANTELIDES, 2013), no entanto não existe atualmente um consenso acerca da contribuição exata de cada uma delas (GUO et al., 2016; HAQUE et al., 2016; QIN et al., 2017; CHEN; CHEN; WAKI, 2018; GAO et al., 2019; LI; TONG; PENG, 2020). Lai et al. (2012), por exemplo, investigaram o centro ativo

de eletrocatalisadores de N-grafeno e compósitos de óxido de grafeno reduzido com polianilina ou polipirrol na RRO e reportaram que o teor de N-grafítico determinou a  $j_d$  e o teor de N-piridínico, o  $E_{início}$ , enquanto que o teor total de nitrogênio não exerceu um papel significativo na atividade eletrocatalítica (LAI et al., 2012).

Farzaneh et al. (2016) investigaram a atividade na RRO de uma série de eletrocatalisadores de óxido de grafeno reduzido mesoporoso dopado com diferentes teores de nitrogênio e preparados através de uma rota hidrotermal. Observaram que o teor total de nitrogênio favoreceu a atividade eletrocatalítica em baixos potenciais devido à ativação dos elétrons p do grafeno, e o teor de N-piridínico, em potenciais altos, devido à ativação do par de elétrons isolado (FARZANEH et al., 2016).

Já Guo et al. (2016) investigaram os sítios da RRO de eletrocatalisadores modelo de grafite pirolítica altamente orientada dopados controladamente com espécies de nitrogênio, e observaram que o N-piridínico foi responsável pela criação dos sítios ativos: átomos de carbono com basicidade de Lewis próximos a ele. Contrariamente, Scardamaglia et al. (2017) observaram, ao investigar a adsorção e dissociação de moléculas de oxigênio no N-grafeno através de várias técnicas espectroscópicas de luz síncrotron *in situ* e simulações computacionais, que o N-grafítico está envolvido no mecanismo da RRO. Após a dissociação da molécula, os dois átomos de oxigênio foram adsorvidos através de ligações epóxi aos átomos de carbonos vizinhos ao N-grafítico (SCARDAMAGLIA et al., 2017).

Motivados por essa controvérsia a respeito do real papel do N-piridínico e do N-grafítico na eletrocatalise da RRO, Ning et al. (2019) utilizaram a molécula aceptora de elétrons 7,7',8,8'-tetracianoquinodimetano para medir os elétrons transferíveis de diversos eletrocatalisadores de carbono dopado com nitrogênio (NCs) pela espectroscopia de absorção UV-Vis e por cálculos da densidade de estados (do inglês, *Density of States*, DOS) baseados na DFT. Os autores observaram que os sítios N-grafíticos geram um novo estado eletrônico acima do nível de Fermi original que o desloca para cima. De forma análoga, os sítios N-piridínicos geram um novo estado eletrônico abaixo do nível de Fermi original, deslocando-o para baixo.

Portanto, isoladamente ambos favorecem a transferência eletrônica devido ao aumento da densidade eletrônica no nível de Fermi, mas sua interação resulta em menor capacidade de doação eletrônica e atividade na RRO. A intensidade da transferência eletrônica dos NCs é dependente da razão [N-piridínico]:[N-grafítico], a qual pode ser

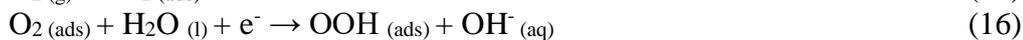
utilizada como um descritor da transferência eletrônica de NCs à maneira de uma curva vulcão invertida; os autores observaram que a DOS atingiu o menor valor na razão de 0,5 (NING et al., 2019).

No entanto, Behan et al. (2019) chegaram à conclusão oposta. Prepararam electrocatalisadores NCs com teores de N/C similares, mas com configurações de ligações diferentes dos sítios de nitrogênio dopados e os usaram como sistemas modelos para investigar sua atividade na RRO em meio básico através de medidas voltamétricas com um sistema de EDAR (Eletrodo de Disco-Anel Rotatório). Um dos electrocatalisadores apresentou predominantemente o sítio N-grafítico, outro, o N-piridínico, e outro, uma proporção de sítios N-grafíticos e N-piridínicos de 1:1 em sua composição.

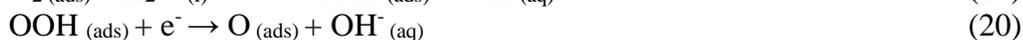
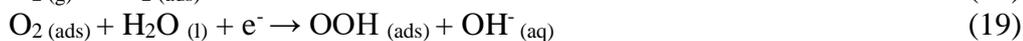
Os autores observaram que esse último foi o único electrocatalisador que conduziu a RRO pela via de redução de 4 elétrons. Os cálculos computacionais baseados na DFT mostraram que, nos *clusters* de NCs dopados exclusivamente nas configurações N-grafítica e N-piridínica, a redução das moléculas de oxigênio a  $\text{OH}^-$  não é favorecida, pois a adsorção dos intermediários  $\text{HO}_2^-$  e radical hidroxiperoxil, respectivamente, é fraca, e sua desorção é favorecida antes da redução completa. No entanto, *clusters* com ambos os sítios N-grafíticos e N-piridínicos apresentaram efeitos sinérgicos, o que indica que a presença de ambos pode promover a seletividade e atividade na RRO (BEHAN et al., 2019). Logo, a contribuição exata das diferentes configurações de ligação do nitrogênio dopado para a atividade na RRO ainda precisa ser melhor esclarecida.

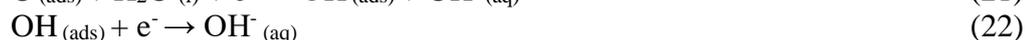
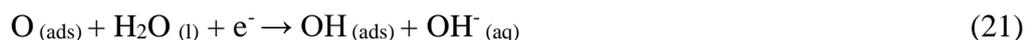
Quando electrocatalisada pelo N-grafeno em meio básico, a RRO pode ocorrer através de um mecanismo dissociativo ou associativo, com este último podendo ser direto ou indireto (YU et al., 2011; WU et al., 2015; HUANG et al., 2021). As equações químicas associadas às etapas de cada um desses mecanismos, conforme descritas por Yu et al. (2011), estão dispostas abaixo.

1) Mecanismo associativo direto:

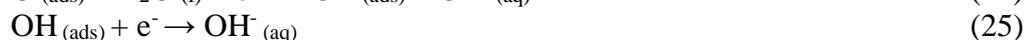
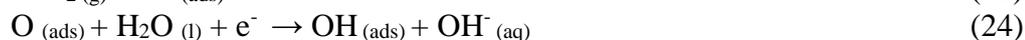


2) Mecanismo associativo indireto:





### 3) Mecanismo dissociativo:



Conforme explicado por Wu et al. (2015), no mecanismo dissociativo é necessário que os dois átomos da molécula de oxigênio sejam adsorvidos simultaneamente em sítios ativos na superfície do eletrocatalisador (modelo de Yeager). Portanto, a única via de redução possível para esse mecanismo é a direta total envolvendo 4 elétrons (Equação 1). Já no mecanismo associativo, apenas um átomo da molécula de oxigênio liga-se a um sítio ativo (modelo de Pauling), e a quebra de ligação pode ocorrer entre os átomos de carbono e oxigênio (redução parcial gerando o íon  $\text{HO}_2^-$ ) ou entre os átomos de oxigênio (redução total em série, a qual ocorre somente através do mecanismo associativo).

Yu et al. (2011) utilizaram a DFT para investigar o mecanismo reacional da RRO eletrocatalisada pelo N-grafeno através de cálculos computacionais, e observaram que a dessorção da espécie  $\text{O}_{(\text{ads})}$  da superfície do eletrocatalisador (Equação 21) é a edv. O mesmo resultado foi reportado por Studt (2013), que aponta que a redução da espécie  $\text{O}_{(\text{ads})}$  a  $\text{OH}_{(\text{ads})}$  é responsável pelo  $\eta$  observado experimentalmente. Além disso, Kim et al. (2011) calcularam que o modo de adsorção de Pauling da molécula de oxigênio é favorecido energética e cineticamente nos sítios ativos principais do N-grafeno. Portanto, o mecanismo associativo indireto tem sido aceito para explicar a eletrocatalise da RRO pelo N-grafeno em meio básico (KIM et al., 2011; STUDDT, 2013; WU et al., 2015; MA et al., 2019).

Por conta do entendimento ainda superficial acerca do mecanismo e da disponibilidade de sítios ativos, a performance do N-grafeno na RRO ainda está no estágio inicial de apresentar atividade comparável à do eletrocatalisador comercial de platina suportado em carbono (Pt/C) (SINGH; TAKEYASU; NAKAMURA, 2019), ainda que demonstre melhor tolerância ao envenenamento por CO e por  $\text{CH}_4$  (WU et al., 2015). Contudo muitos resultados promissores têm sido reportados para sua aplicação na RRO em meio básico (QU et al., 2010; MO et al., 2014; ZHOU et al., 2017; CHEN et al., 2019; MAOUCHE et al., 2019; WU et al., 2020; YANG; WANG; WU, 2020).

Qu et al. (2010) foram os primeiros a reportar a utilização do N-grafeno na RRO, o qual foi preparado através do método de CVD (do inglês, *Chemical Vapor Deposition*, ou

deposição química a partir da fase gasosa) de  $\text{CH}_4$  na presença de  $\text{NH}_3$ . Observaram que a  $j_d$  da RRO foi cerca de três vezes maior quando o N-grafeno foi utilizado, se comparado ao eletrocatalisador comercial Pt/C, em uma ampla janela de potencial. Além de conduzir a RRO através da via de redução de 4 elétrons, o N-grafeno também apresentou melhor estabilidade a longo prazo e tolerância ao efeito *crossover* de combustível que Pt/C. Mo et al. (2014) prepararam N-grafeno a partir de uma abordagem de dopagem por transferência e observaram valores de  $j_d$ ,  $E_{\text{início}}$  e  $E_{1/2}$  da RRO similares aos obtidos com Pt/C, assim como Chen et al. (2019), que usaram um tratamento de alta temperatura para preparar N-grafeno a partir de um filme de quitosana depositada sobre nitreto de carbono grafítico.

Wu et al. (2020) prepararam eletrocatalisadores de nanofolhas de grafeno verticais dopadas com nitrogênio através de um sistema de baixa temperatura de CVD intensificado por plasma. Com o material preparado em fluxo de  $\text{N}_2$  de  $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , observaram para a RRO eletrocatalisada valores de  $E_{1/2}$  (0,80 V vs ERH) e  $j_k$  ( $53,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) apenas ligeiramente inferiores aos obtidos com o eletrocatalisador comercial Pt/C com 20% do metal em massa (0,85 V vs ERH e  $61,9 \text{ mA cm}^{-2}$ , respectivamente), além de  $n$  igual a 3,9. Os autores atribuem esse resultado à estrutura do eletrocatalisador interconectada com defeitos moderados, teor de dopagem adequado e microestrutura balanceada de microporos e mesoporos (WU et al., 2020).

Já Yang, Wang e Wu (2020) prepararam um gel de óxido de grafeno reduzido dopado com nitrogênio que eletrocatalisou a RRO com  $E_{\text{início}}$  (0,95 V vs ERH),  $E_{1/2}$  (0,84 V vs ERH) e  $j_d$  ( $5,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) comparáveis aos obtidos com o eletrocatalisador comercial Pt/C (0,94 V vs ERH, 0,84 V vs ERH e  $5,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , respectivamente) para a RRO. Os autores atribuem o desempenho eletroquímico superior do eletrocatalisador à sua estrutura interconectada tridimensional (YANG; WANG; WU, 2020). Todos esses estudos foram conduzidos em meio básico.

Dentre os métodos que podem ser utilizados para a dopagem do grafeno com nitrogênio (arco-descarga, solvotermal, hidrotérmico, ultrassônico, tratamento por plasma), o CVD é o mais utilizado, tanto em escala industrial quanto laboratorial, como apontam Zhuang et al. (2018). No entanto suas desvantagens incluem a possível contaminação da amostra com impurezas metálicas advindas dos catalisadores de Cu ou Ni utilizados, o uso do precursor tóxico  $\text{NH}_3$  como fonte do dopante e o alto custo da síntese (YAN; JIA; YAO, 2018; ZHUANG et al., 2018). Alternativamente, um método de dopagem comumente

utilizado por permitir o controle simples dos parâmetros reacionais é o tratamento térmico (GENG et al., 2015).

### 3.4 Tratamento térmico

O tratamento térmico consiste no aquecimento de uma mistura sólida dos precursores de carbono e de nitrogênio sob atmosfera inerte a altas temperaturas (ZHUANG et al., 2018); a temperatura elevada favorece a quebra e a formação de novas ligações químicas entre os reagentes sólidos (ZHUANG et al., 2018). Sua principal vantagem, frente a outros métodos de dopagem, é a simplicidade com que os parâmetros experimentais podem ser controlados, além de não haver necessidade de usar reagentes tóxicos ou equipamentos sofisticados, o que facilita sua aplicação em escala industrial (LU et al., 2013). Além disso, é possível modificar a extensão da dopagem ao controlar a temperatura e a proporção em massa do grafeno e do precursor do dopante na mistura reacional (ZHANG et al., 2013; TAO et al., 2016).

É possível utilizar diversos compostos químicos nitrogenados como precursores do dopante – como ureia, melanina, polianilina e pirrol (LIN et al., 2012a; GENG et al., 2015; XU; MA; JIN, 2018). A ureia,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , é comumente utilizada por ser produzida industrialmente em larga escala, ter baixo custo, não ser tóxica e possuir alto teor de nitrogênio em sua composição (LIN et al., 2012a). Além disso, o  $\text{C}_3\text{N}_4$  grafítico produzido a partir de sua decomposição em temperaturas superiores a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  atua como molde para a formação de nanofolhas no eletrocatalisador (WU et al., 2018).

Lemes et al. (2019) prepararam eletrocatalisadores de óxido de grafeno reduzido dopado com nitrogênio por tratamento térmico a  $500, 600, 700$  e  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Observaram que, com o eletrocatalisador preparado a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , a RRO exibiu valores maiores de  $E_{\text{início}}$ ,  $E_{1/2}$ ,  $j_d$  e  $j_k$  que com os demais (LEMES et al., 2019). Maouche et al. (2019) prepararam eletrocatalisadores tridimensionais de N-grafeno através do tratamento térmico a  $800, 900$  e  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Com o N-grafeno preparado a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , a RRO em meio básico apresentou valores maiores de  $E_{\text{início}}$ ,  $E_{1/2}$  e  $j_d$  que com os outros, o que os autores atribuíram à sua grande área superficial, teor elevado de N-piridínico e de N-grafítico, e estrutura de poros do material (MAOUCHE et al., 2019).

Qin et al. (2017) utilizaram um tratamento térmico em duas etapas para produzir N-grafeno a partir de ureia e acetato de magnésio tetrahidratado; a primeira etapa foi conduzida a 1000 °C por 1 h, e a segunda, por 2 h a 600, 800 ou 1000 °C. O N-grafeno produzido em 800 °C, com predominância das configurações N-grafítico e N-piridínico, conduziu a RRO em meio básico através da via de redução com 4 elétrons,  $E_{\text{início}}$  de 0,94 V vs ERH e  $j_d$  de  $-4,5 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Mou et al. (2011) utilizaram o método do tratamento térmico para preparar amostras de N-grafeno em temperaturas variadas de 200 a 700 °C, utilizando óxido de grafeno (OGn) e ureia como precursores. A partir da caracterização por XPS destas, descreveram o processo de dopagem do OGN em três etapas principais: (1) Em temperaturas inferiores a 300 °C, os produtos nitrogenados de decomposição da ureia reagem com os grupos funcionais oxigenados na superfície das folhas de OGN; (2) de 300 a 500 °C, as espécies N-amida nas folhas de OGN são convertidas em N-piridínico e N-pirrólico; e, (3) de 500 a 700 °C, as espécies N-piridínico na estrutura do grafeno são convertidas em N-grafítico (MOU et al., 2011).

Já Chen et al. (2014) investigaram por meio de XPS como diferentes grupos funcionais oxigenados na superfície do grafeno podem afetar o processo de dopagem por tratamento térmico e influenciar a configuração de ligação dos heteroátomos. Observaram que a decomposição térmica da ureia gera  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_3$ , a qual atua como fonte do dopante. Assim como Mou et al. (2011), observaram que em temperaturas acima de 300 °C os heteroátomos eram dopados nas configurações N-piridínico e N-pirrólico, e acima de 600 °C, N-grafítico.

Chen et al. (2014) reportaram que os grupos carboxílicos na superfície do grafeno são os principais sítios ativos envolvidos no processo de dopagem. A reação desses grupos com  $\text{NH}_3$  produz grupos amidas e imidas, a partir dos quais, após uma série de reações subsequentes, são formadas as espécies N-piridínico e N-pirrólico. Por isso, quanto maior o teor de grupos carboxílicos na superfície do grafeno, maior o teor final de dopagem observado.

Os grupos hidroxila, no entanto, participam menos no estágio inicial da dopagem devido à formação de uma estrutura conjugada p- $\pi$  estável entre as hidroxilas fenólicas e o anel benzênico, apesar de passarem a participar em um ponto mais avançado do processo. Já a formação da espécie N-grafítico é fruto do efeito sinérgico de vários grupos funcionais

oxigenados, como carboxila, hidroxila e epóxi (CHEN et al., 2014). Portanto, a escolha da temperatura é uma condição que afeta diretamente o processo de dopagem e está intimamente relacionada às configurações de ligação do dopante, as quais afetam a atividade do eletrocatalisador.

Gao et al. (2017) submetem a tratamento térmico por 30 min a 1000 °C o produto da coprecipitação do OGN e da melanina em diferentes proporções em massa (1:1, 1:3 e 1:5, respectivamente) por diferentes ácidos inorgânicos (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). O N-grafeno preparado com HNO<sub>3</sub> e proporção em massa dos precursores de 1:3, com predominância da configuração N-piridínico, apresentou a melhor atividade na RRO em meio básico, com via de redução com 4 elétrons,  $E_{início}$  de 0,90 V vs ERH e  $j_d$  de -5,5 mA cm<sup>-2</sup> (GAO et al., 2017).

Já Soo et al. (2016) prepararam N-grafeno a partir de diferentes proporções em massa de OGN e ureia (3:1, 1:1, 1:3, respectivamente) através de tratamento térmico a 900 °C por 1 h. Observaram que, com o eletrocatalisador preparado com maior proporção em massa de ureia, a RRO apresentou  $E_{início}$  mais positivo e maior  $j_d$ . Logo, a composição da mistura reacional da dopagem afeta diretamente a atividade do eletrocatalisador na RRO e precisa ser ajustada para cada sistema experimental.

Devido à influência que a temperatura e a proporção dos precursores exercem sobre o teor de dopagem, a composição de sítios ativos e a atividade do eletrocatalisador (DAEMS et al., 2014), é necessária a otimização dessas condições através de um estudo sistemático correlacionando seus efeitos, para o desenvolvimento racional de eletrocatalisadores de N-grafeno com alta atividade na RRO. Tal estudo deve envolver a determinação das condições adequadas de temperatura e proporção dos precursores, o que pode ser demorado e também muito custoso. Deve-se ainda levar em consideração a possível existência de sinergismo ou antagonismo entre esses fatores, o que pode ser realizado através de uma abordagem por planejamento experimental.

### **3.5 Planejamento experimental**

O planejamento experimental é um dos tópicos de estudo da Quimiometria, uma parte da Química que usa métodos matemáticos e estatísticos para planejar procedimentos experimentais otimizados e para maximizar a informação experimental obtida através da

análise dos dados químicos (OTTO, 2017). Seu objetivo principal é identificar os fatores que afetam um experimento para encontrar as melhores condições de sua realização (HANRAHAN; LU, 2006; VICENTINI et al., 2011), de forma a maximizar a eficiência e minimizar o número de ensaios a serem realizados (DEHGHANNASIRI et al., 2017).

A vantagem de empregar um planejamento experimental, ao invés do procedimento comum de variar cada fator por vez, enquanto o outro é mantido fixo, está no fato de que através de ferramentas estatísticas é possível avaliar a existência de interação entre os fatores, uma vez que pode haver sinergismo ou antagonismo em sua influência sobre a resposta (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

A primeira etapa no planejamento experimental consiste na identificação dos fatores (as variáveis que podem influenciar a resposta) e das respostas (propriedades de interesse do sistema) que serão investigados, e na escolha dos níveis (valores) em que os fatores serão avaliados (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). O objetivo é determinar quais os níveis destes que produzem a melhor resposta possível, de acordo com o objetivo do experimentador.

O nível de cada fator deve ser variado controladamente para averiguar sua influência sobre a resposta. Por isso, no planejamento mais simples, todos os fatores são estudados em apenas dois níveis. Se  $k$  fatores estão sendo avaliados, então  $2^k$  ensaios experimentais devem ser realizados, e por isso este é chamado de planejamento fatorial  $2^k$  (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). No caso onde apenas dois fatores estão sendo investigados, pode-se adotar um planejamento fatorial  $2^2$  como etapa exploratória para calcular os efeitos principais e de interação de cada fator sobre a resposta. Ensaios experimentais devem ser realizados em todas as possíveis combinações dos níveis escolhidos dos fatores, conforme representado na Tabela 1, onde (-) representa o nível mínimo e (+) o nível máximo dos fatores, e as respostas de interesse devem ser registradas.

Tabela 1. Matriz de um planejamento fatorial  $2^2$ .

Ensaio	Fator A	Fator B
1	(-)	(-)
2	(+)	(-)
3	(-)	(+)
4	(+)	(+)

A resposta de interesse nesse exemplo pode ser o  $n$  da RRO eletrocatalisada. O efeito principal de um fator pode ser calculado através da diferença entre a resposta média no seu nível superior e inferior conforme a Equação 26, onde  $x_n$  representa um fator,  $y_{m,+}$ , a média das respostas obtidas nos ensaios no seu nível superior, e  $y_{m,-}$ , no nível inferior (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

$$x_n = y_{m,+} - y_{m,-} \quad (26)$$

Já o efeito de interação entre os fatores  $x_1$  e  $x_2$  em um planejamento  $2^2$  é a metade da diferença entre os efeitos do fator  $x_1$  nos dois níveis do fator  $x_2$ , ou vice-versa (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). Tomando como exemplo a matriz de planejamento expressa na Tabela 1, seria possível calcular o efeito de interação (AB) entre os fatores A (ou  $x_1$ ) e B (ou  $x_2$ ) através da Equação 27.

$$A \times B = AB = \left( \frac{y_{m,4} - y_{m,3}}{2} \right) - \left( \frac{y_{m,2} - y_{m,1}}{2} \right) \quad (27)$$

Um planejamento do tipo composto central (PCC) pode ser utilizado para estudar as variáveis em um número maior de níveis e construir um modelo empírico que descreva se a superfície de resposta do sistema apresenta dependência linear ou curvada em relação aos fatores e respostas, o que é possível somente se cada fator tiver sido estudado em pelo menos três níveis (OTTO, 2017).

O PCC consiste na combinação de um planejamento fatorial e um adicional, como o planejamento estrela, no qual o fatorial é girado em  $45^\circ$  em relação à sua orientação original e o centro de ambos os planejamentos coincidem (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010; OTTO, 2017) (FIGURA 6). Para estimar o erro experimental, os experimentos do ponto central do planejamento devem ser realizados em replicata (OTTO, 2017).

As respostas registradas nos experimentos do PCC podem ser utilizadas para a construção do modelo empírico, uma função matemática que descreve a relação existente entre os fatores e a resposta monitorada dentro do domínio experimental investigado, o qual é limitado pelos níveis máximos e mínimos de cada fator (LUNDSTEDT et al., 1998; BEZERRA et al., 2008). Se o planejamento experimental é realizado com o objetivo de otimizar um processo experimental, é necessário que a equação do modelo consista em uma

equação polinomial com termos quadráticos (LUNDSTEDT et al., 1998). A Equação 28 representa equação de um modelo quadrático com duas variáveis.

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 + \text{resíduo} \quad (28)$$

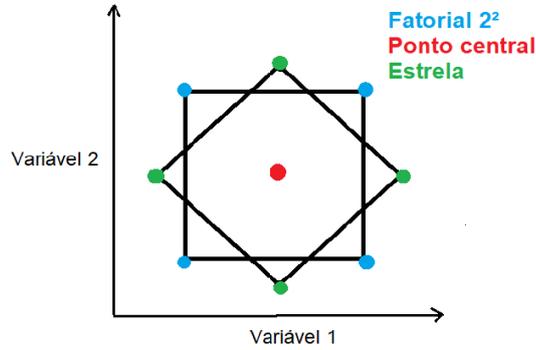


Figura 6. Planejamento composto central para duas variáveis.

A resposta é representada por  $y$ , os fatores são representados pelas variáveis  $x_1$  e  $x_2$ ,  $b_0$  corresponde ao valor populacional da média das respostas,  $b_1$  e  $b_2$  são os coeficientes lineares,  $b_{11}$  e  $b_{22}$  são os coeficientes quadráticos e  $b_{12}$  é o coeficiente de interação (TEÓFILO; FERREIRA, 2006; PEREIRA; PEREIRA-FILHO, 2018). Os coeficientes do modelo (vetor de regressão  $b_r$ ) são calculados através do método dos mínimos quadrados (Equação 29). A matriz de coeficientes de contraste,  $X$ , é construída a partir do planejamento experimental (TABELA 2). Sua transposta é representada por  $X^t$ , e  $y_{exp}$  é o vetor das respostas experimentais obtidas. A Equação 30 é uma representação matricial do modelo empírico, onde  $y_{est}$  é o vetor das respostas estimadas pelo modelo (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

$$b_r = (X^t X)^{-1} X^t y_{exp} \quad (29)$$

$$y_{est} = X b_r \quad (30)$$

Os erros dos coeficientes ( $s_{bi}$ ) são estimados a partir das repetições no ponto central (ensaios 5 a 9) através da Equação 31.  $V(b)$  é a matriz de variância-covariância que pode ser calculada através da Equação 32, onde  $s^2$  é a variância das repetições no ponto central (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

$$s_{bi} = \pm \sqrt{V(b)}, i = 1, 2, \dots, n_T \quad (31)$$

$$V(b) = (X^t X)^{-1} S^2 \quad (32)$$

Tabela 2. Matriz de coeficientes de contraste do planejamento composto central adotado neste trabalho, onde  $x_1$  = fator temperatura e  $x_2$  = fator proporção em massa dos precursores.

Ensaio	Média	$b_1$	$b_2$	$b_{11}$	$b_{22}$	$b_{12}$
1	1	-1	-1	1	1	1
2	1	1	-1	1	1	-1
3	1	-1	1	1	1	-1
4	1	1	1	1	1	1
5	1	0	0	0	0	0
6	1	0	0	0	0	0
7	1	0	0	0	0	0
8	1	0	0	0	0	0
9	1	0	0	0	0	0
10	1	-1,414	0	2	0	0
11	1	1,414	0	2	0	0
12	1	0	-1,414	0	2	0
13	1	0	1,414	0	2	0

A qualidade de ajuste do modelo empírico deve ser avaliada e o método mais comum de fazer isso é através da Análise da Variância (*Analysis of Variance*, ANOVA) (TEÓFILO; FERREIRA, 2006; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). Nela, a variação devido à mudança na combinação dos níveis dos fatores é comparada à variação devido aos erros aleatórios na medição das respostas, de forma que a significância estatística da regressão seja avaliada e o modelo possa ser utilizado para fazer previsões dentro do sistema experimental (BEZERRA et al., 2008).

Na ANOVA, a soma quadrática dos desvios das respostas em relação à média ( $SQ_T$ ) é composta pela soma quadrática dos desvios devido à regressão ( $SQ_R$ ) e aos resíduos ( $SQ_r$ ) de acordo com as Equações 33 a 36, onde  $y_{ij}$  é a resposta obtida na  $j$ -ésima repetição do  $i$ -ésimo ensaio,  $y_{prev,i}$  é a resposta prevista pelo modelo para o ensaio  $i$ ,  $y_m$  é a média global das respostas,  $n_i$  é o número de observações do modelo em cada ensaio  $i$  e  $m$  é o número total de níveis usados na investigação (LUNDSTEDT et al., 1998; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (33)$$

$$SQ_T = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - y_m)^2 \quad (34)$$

$$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{prev,i} - y_m)^2 \quad (35)$$

$$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - y_{prev,i})^2 \quad (36)$$

Quanto maior for a fração da variação das respostas que é descrita pela regressão, e não pelos resíduos, mais ajustado está o modelo empírico (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). O coeficiente de determinação do modelo ( $R^2$ ) explicita essa relação (Equação 37). Quanto mais próximo esta razão estiver da unidade, melhor será o ajuste do modelo às respostas do sistema experimental.

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} \quad (37)$$

Se houverem sido realizadas replicatas, a  $SQ_r$  pode ser decomposta algebricamente em dois componentes: as contribuições dos erros aleatórios ( $SQ_{ep}$ ) e da falta de ajuste do modelo ( $SQ_{faj}$ ), conforme as Equações 38 a 40 (LUNDSTEDT et al., 1998). Nelas,  $y_{m,r}$  representa a média das respostas nas replicatas (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

$$SQ_r = SQ_{ep} + SQ_{faj} \quad (38)$$

$$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - y_{m,r})^2 \quad (39)$$

$$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{prev,i} - y_{m,r})^2 \quad (40)$$

A divisão de cada uma dessas somas quadráticas pelos seus respectivos graus de liberdade ( $\nu$ ) resulta nas respectivas médias quadráticas (TABELA 3), as quais podem ser usadas para avaliar o modelo (BEZERRA et al., 2008). O número de coeficientes do modelo é dado por  $p$ , e o número total de respostas, por  $n_t$ . Essas médias quadráticas podem ser usadas para avaliar a significância estatística do modelo.

Os coeficientes de correlação podem ser avaliados pela razão  $MQ_R/MQ_r$  por meio de um teste F. O valor da razão é comparado ao F tabulado com os respectivos valores

de  $\nu$  da  $MQ_R$  e da  $MQ_r$ , e para que o modelo seja estatisticamente significativo, o valor da razão deve ser maior que o do F tabelado (BEZERRA et al., 2008; PEREIRA; PEREIRA-FILHO, 2018).

Tabela 3. ANOVA de um modelo matemático ajustado a dados experimentais usando regressão múltipla, adaptado de Bezerra et al. (2008) e de Neto, Scarminio e Bruns (2010).

Fonte de variação	Soma quadrática (SQ)	Graus de liberdade ( $\nu$ )	Média quadrática (MQ)
Regressão	$SQ_R$	$p - 1$	$MQ_R = \frac{SQ_R}{p - 1}$
Resíduos	$SQ_r$	$n_t - p$	$MQ_r = \frac{SQ_r}{n_t - p}$
Falta de ajuste	$SQ_{faj}$	$m - p$	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{m - p}$
Erro puro	$SQ_{ep}$	$n_t - m$	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{n_t - m}$
Total	$SQ_T$	$n_t - 1$	
% de variação explicada ( $R^2$ ): $\frac{SQ_R}{SQ_T}$			
% máxima de variação explicável ( $R^2_{m\acute{a}x}$ ): $\frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T}$			

Para avaliar o ajuste do modelo aos dados experimentais, um teste F pode ser aplicado à razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$ . Em um modelo bem ajustado, ambas  $MQ_{faj}$  e  $MQ_{ep}$  refletem erros aleatórios inerentes às medidas e por isso confundem-se estatisticamente, logo, a razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  é menor que o valor de F tabelado com os respectivos valores de  $\nu$  da  $MQ_{faj}$  e da  $MQ_{ep}$  (BEZERRA et al., 2008; PEREIRA; PEREIRA-FILHO, 2018).

Em estudos da RRO usando a técnica TF-RDE, alguns trabalhos usaram o planejamento experimental para avaliar a influência de variáveis da síntese sobre a atividade do eletrocatalisador (OMINDE et al., 2008; LIU et al., 2013). Entretanto, ao realizar um levantamento na base bibliográfica *Web of Science* até maio de 2021, não foi encontrado qualquer estudo utilizando um planejamento composto central para otimizar as condições de dopagem do grafeno com nitrogênio por tratamento térmico para aplicação na eletrocatalise da RRO em meio básico.

Este é um dos principais objetivos desta pesquisa, além de avaliar a influência da proporção em massa dos precursores e da temperatura do tratamento térmico sobre a seletividade da RRO eletrocatalisada pelo N-grafeno. Almeja-se, desse modo, por meio de uma abordagem de experimentação multivariada e custo-efetiva, contribuir para a

exploração de eletrocatalisadores não metálicos para aplicação no cátodo de células a combustível.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta pesquisa foi desenvolvida através das etapas de planejamento experimental, dopagem, aplicação dos eletrocatalisadores na RRO, análise estatística das respostas obtidas e caracterização físico-química dos eletrocatalisadores.

### 4.1 Planejamento experimental

A proporção em massa dos precursores grafeno e ureia e a temperatura do tratamento térmico foram selecionados como fatores a serem investigados no planejamento experimental. Foi adotado um PCC esférico formado por uma parte fatorial  $2^2$ , uma parte em estrela (ou axial) e o ponto central (FIGURA 7), de forma que cada fator foi investigado em cinco níveis (TABELA 4). Os níveis do fator temperatura (MOU et al., 2011; KUMAR et al., 2016; HASSANI et al., 2018; LEMES et al., 2019; MAOUCHE et al., 2019) e do fator proporção dos precursores em massa (LIN et al., 2012a; VIKKISK et al., 2014; SOO et al., 2016; LI et al., 2018) foram escolhidos de forma a abranger valores comumente reportados na literatura para a dopagem do grafeno com nitrogênio por tratamento térmico.

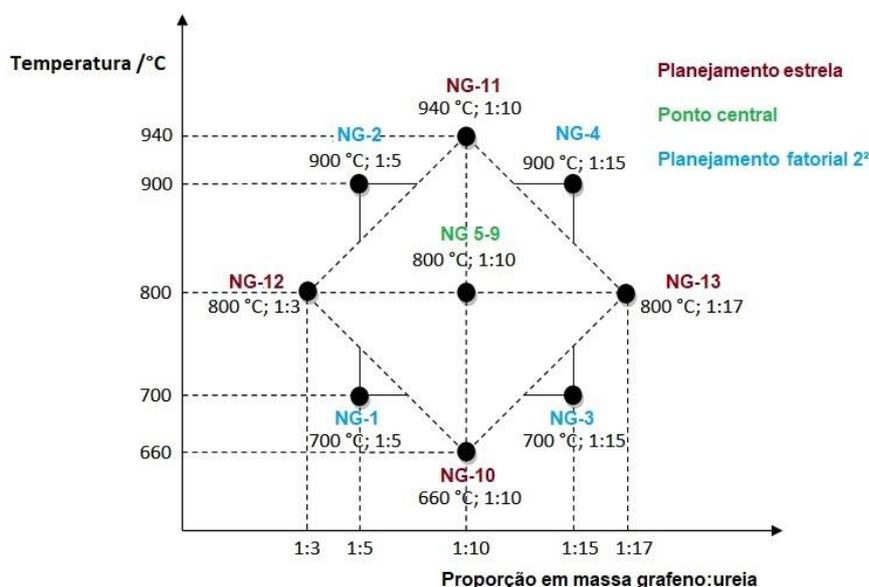


Figura 7. Diagrama do planejamento composto central adotado neste trabalho.

A matriz de planejamento está disposta na Tabela 5. Na etapa fatorial foram realizados quatro ensaios para que todas as combinações possíveis entre os níveis de cada

fator fossem utilizadas (ensaios 1 a 4). Devido à quantidade limitada disponível do precursor grafeno, e visando aumentar o número de graus de liberdade para a estimativa do erro puro do processo, foram realizados cinco ensaios no ponto central, o qual corresponde aos valores intermediários entre os níveis escolhidos para as variáveis investigadas (ensaios 5 a 9).

Tabela 4. Níveis empregados no planejamento composto central.

Fatores	Códigos	Níveis				
		(-1,414)	(-)	(0)	(+)	(+1,414)
$x_1$ - Temperatura (°C)	T	660	700	800	900	940
$x_2$ - Proporção dos precursores em massa (grafeno:ureia)	P	1:3	1:5	1:10	1:15	1:17

Os níveis do planejamento estrela foram normalizados entre -1,414 e 1,414 através da Equação 41 onde, para cada variável,  $x_o$  corresponde ao nível no planejamento estrela,  $x_c$  corresponde à variável codificada,  $\Delta$  corresponde à diferença entre os níveis máximo e mínimo dos fatores no planejamento fatorial  $2^2$ , e PC corresponde ao ponto central do planejamento.

$$x_o = \frac{(x_c \times \Delta)}{2} + PC \quad (41)$$

Tabela 5. Matriz do planejamento composto central.

Ensaio	Temperatura (°C)		Proporção dos precursores em massa (grafeno:ureia)	
	Real (T)	Codificada ( $x_1$ )	Real (P)	Codificada ( $x_2$ )
1	700	-1	1:5	-1
2	900	1	1:5	-1
3	700	-1	1:15	1
4	900	1	1:15	1
5	800	0	1:10	0
6	800	0	1:10	0
7	800	0	1:10	0
8	800	0	1:10	0
9	800	0	1:10	0
10	660	-1,414	1:10	0
11	940	1,414	1:10	0
12	800	0	1:3	-1,414
13	800	0	1:17	1,414

## 4.2 Dopagem do grafeno com nitrogênio

As dopagens foram realizadas através do método de tratamento térmico, no qual grafeno e ureia (Vetec P.A.) foram submetidos a aquecimento em altas temperaturas e em atmosfera inerte em um forno tubular (EDG equipamentos). O grafeno foi preparado por Pinto Júnior (2019) através da moagem mecânica do grafite em um moinho de bolas de alta energia (Spex 8000). Nele, 3 g de flocos de grafite com 99% de pureza foram misturados com 3 bolas de aço inox de 3 cm de diâmetro por 12 h a 1024 rpm (PINTO JUNIOR, 2019).

Foi adotado um processo de pré-tratamento para favorecer a interação e aumentar a superfície de contato entre os reagentes, o qual é parecido com outros reportados na literatura (PAN et al., 2013; VIKKISK et al., 2014; LI et al., 2017, 2018). Uma dispersão de 20 mg de grafeno em 40 mL de água ultrapura (Milli-Q) foi submetida a banho ultrassônico (Quimis, modelo 03350, 70 W) por 1 h. Após esse período, a quantidade determinada de ureia foi adicionada e a dispersão foi mantida em banho ultrassônico por mais 1 h. Em seguida, foi colocada em uma estufa a 60 °C de um dia para o outro até completa evaporação da água. A mistura sólida obtida foi pulverizada e homogeneizada, e submetida a tratamento térmico em forno tubular.

O valor escolhido de taxa de aquecimento, 5 °C min<sup>-1</sup>, é comumente utilizado no processo de dopagem por tratamento térmico (MOU et al., 2011; XU et al., 2014; LI et al., 2017; QIN et al., 2017; TIAN et al., 2017). O tempo de tratamento térmico escolhido, 45 min, é uma média entre os valores 30 min e 1 h, comumente encontrados na literatura (LIN et al., 2012a, 2012b; PAN et al., 2013; SOO et al., 2016; LI et al., 2017). Todas as dopagens foram realizadas em atmosfera de N<sub>2</sub>.

Um sistema de sorteio foi adotado para garantir a aleatoriedade na realização dos 13 experimentos do planejamento experimental. A aplicação de métodos estatísticos requer que as respostas e os erros sejam variáveis aleatórias distribuídas independentemente, e a aleatorização da ordem de realização dos ensaios assiste nesse sentido (MONTGOMERY, 2017).

Todos os eletrocatalisadores foram identificados de acordo com o número do ensaio experimental no qual foram preparados de acordo com a Tabela 4. O eletrocatalisador N-grafeno preparado no ensaio 1, por exemplo, foi identificado como NG-1.

### 4.3 Caracterização eletroquímica

Todos os eletrocatalisadores preparados foram testados para a RRO. As medidas voltamétricas foram realizadas em temperatura ambiente em um potenciostato/galvanostato WaveDriver 10 (*Pine Research*) usando uma célula eletroquímica de três eletrodos. Um eletrodo reversível de hidrogênio preparado na solução eletrolítica, solução aquosa de KOH 0,1 M, foi usado como eletrodo de referência e calibrado em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio convencional (ERH). A diferença de potencial entre eles foi de 0,055 V. Uma folha de platina foi usada como contra-eletrodo e um eletrodo de disco rotatório (EDR) de carbono vítreo modificado com o eletrocatalisador, como eletrodo de trabalho (área geométrica do disco igual a 0,1964 cm<sup>2</sup>).

Antes das medidas, a célula eletroquímica, o eletrodo de referência e o contra-eletrodo foram lavados com solução alcoólica de KOH 10% e água ultrapura (Milli-Q). O EDR foi polido até um acabamento espelhado com suspensões de alumina nas granulometrias de 3, 1 e 0,3 µm, e lavado com álcool isopropílico e água ultrapura (Milli-Q) em banho ultrassônico, por 3 minutos em cada solvente. A tinta eletrocatalítica (FIGURA 8 A) foi preparada pela ultrassonicação em banho de gelo por 2 horas da dispersão de 1 mg do eletrocatalisador em 1 mL de água ultrapura (Milli-Q), álcool isopropílico e solução de Nafion 5%, na proporção em volume de 79,5:20:0,5, respectivamente.

O EDR foi montado sobre o rotador invertido e modificado com o auxílio de uma micropipeta por meio da aplicação de 25 µL (cinco alíquotas de 5 µL) da tinta eletrocatalítica sobre a superfície do disco de carbono vítreo (FIGURA 8 B), resultando em uma carga mássica do eletrocatalisador de 127,30 µg cm<sup>-2</sup>. As alíquotas foram aplicadas sobre o EDR estacionário, e após cada uma delas, este foi rotacionado a 300 rpm por cerca de 1 min. Após a aplicação da última alíquota, o EDR modificado foi rotacionado a 700 rpm sob o fluxo de ar frio de um secador de cabelo convencional, posicionado verticalmente a 12 cm da superfície do disco, até a secagem completa do filme (FIGURA 8 C). O método de secagem rotacional foi escolhido por produzir filmes eletrocatalíticos reproduzíveis e visualmente homogêneos (GARSANY; SINGER; SWIDER-LYONS, 2011). Este foi o procedimento padrão utilizado para a modificação do EDR (FIGURA 8), salvo quando especificado no texto.

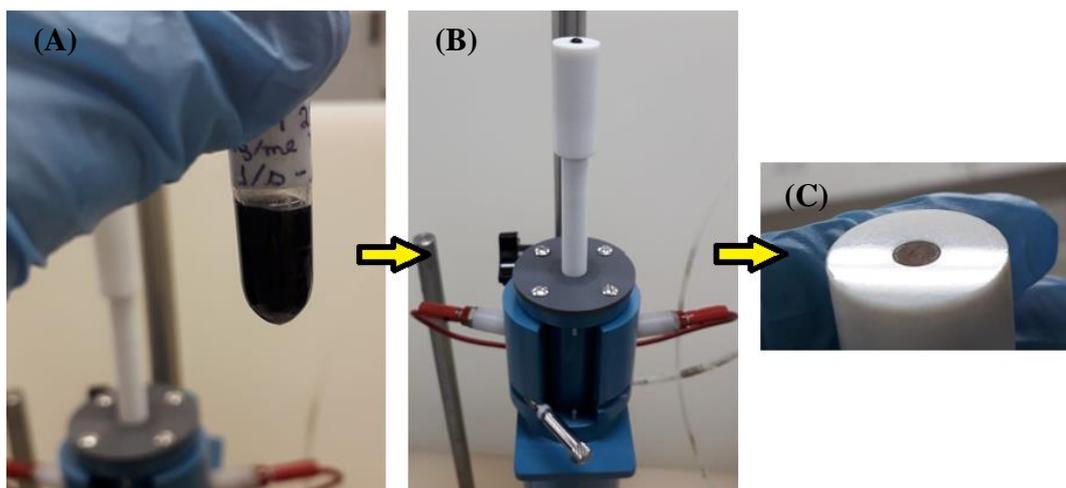


Figura 8. Modificação do EDR pelo método de secagem rotacional: Aplicação da (A) tinta eletrocatalítica homogeneizada sobre a superfície do (B) EDR montado no rotador invertido, que em seguida é rotacionado até a completa secagem do (C) filme eletrocatalítico.

Antes de sua modificação, o EDR foi condicionado eletroquimicamente por 40 ciclos de voltametria cíclica (VC) a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  na faixa de potencial de  $0 - 0,6 \text{ V vs ERH}$ . Após sua modificação, as medidas de VC e de voltametria linear hidrodinâmica (VLH) foram realizadas na faixa de potencial de  $0 - 1 \text{ V vs ERH}$ . A solução eletrolítica foi purgada com  $\text{N}_2$  por pelo menos 20 minutos antes das medidas de VC, as quais foram registradas no sentido anódico a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Os testes de RRO foram realizados por meio da VLH no sentido catódico, em solução eletrolítica saturada com  $\text{O}_2$  por pelo menos 30 min antes da medida, a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  e velocidade de rotação do EDR de 400, 900, 1600 e 2500 rpm. O sentido catódico foi escolhido para simular as condições iniciais de operação das células a combustível, nas quais o cátodo está no potencial de equilíbrio do oxigênio (SHIN et al., 2015). As medidas de VLH nas mesmas condições também foram realizadas em solução eletrolítica saturada com  $\text{N}_2$  para subtrair a contribuição da corrente não faradaica das curvas de RRO. Todos os eletrocatalisadores foram avaliados eletroquimicamente em triplicata e a ordem de realização dos experimentos de RRO foi determinada por sorteio. O eletrocatalisador Pt/C com carga metálica de 20% utilizado para comparação foi produzido pela E-TEK.

#### 4.4 Análise estatística

O número de transferência eletrônica ( $n$ ) da RRO foi escolhido como resposta a ser monitorada nos ensaios do planejamento experimental, pois na aplicação em células a

combustível é desejável que o eletrocatalisador conduza a RRO pela via de redução total envolvendo 4 elétrons. Os gráficos de Koutecký-Levich de cada eletrocatalisador foram construídos com os valores de corrente nos potenciais especificados das respectivas curvas de RRO em  $\omega$  igual a 400, 900, 1600 e 2500 rpm. O valor de  $n$  foi estimado a partir da inclinação da reta dos gráficos pela equação de Koutecký-Levich (Equação 11), onde  $A$  é igual a  $0,1964 \text{ cm}^2$ ,  $F$  é igual a  $96.485 \text{ C mol}^{-1}$ ,  $D_{\text{O}}$  é igual a  $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $\nu$  é igual a  $0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e  $C_{\text{O}}$  é igual a  $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$  (LIN et al., 2012a).

O valor médio de  $n$ , obtido a partir dos testes de RRO realizados em triplicata para cada eletrocatalisador, foi utilizado para a geração do modelo empírico, cuja significância estatística foi avaliada através da ANOVA e do teste F. Para o cálculo dos coeficientes do modelo e sua ANOVA, e para a geração dos gráficos de comparação das respostas previstas e observadas e de distribuição dos resíduos, foram utilizadas as rotinas computacionais desenvolvidas por Pereira e Pereira-Filho (2018) para o programa computacional livre *Octave*.

## 4.5 Caracterização físico-química

### 4.5.1 Difração de raios X

A análise de difração de raios X (DRX) foi realizada no modo de reflexão convencional no LABMAT/UFAM, em um difratômetro de raios X *Empyrean* (*PANanalytical*), com o equipamento operando a 40 mV sob radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), com padrão de silício como referência interna, a uma taxa de  $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$ .

### 4.5.2 Espectroscopia Raman

O espectro Raman do grafeno foi obtido no LMEOA/UNICAMP, em um espectrômetro Raman Confocal T64000 (Jobin Yvon) equipado com um laser de 532 nm. O espectro Raman do grafite reproduzido neste trabalho faz parte da base de dados RRUFF *Project* (N $^\circ$  de deposição R050505, <http://rruff.info>), e foi obtido por Marcus Origlieri em um espectrômetro Raman Almega XR (*Thermo*) equipado com um laser de 532 nm (LAFUENTE et al., 2015).

#### 4.5.3 Análise de fisiossorção de N<sub>2</sub>

As isotermas de fisiossorção de N<sub>2</sub> no grafeno a 77,35 K foram obtidas no LEEN/UFAM, em um analisador de sorção de gás *Autosorb iQ Station 1 (Quantachrome Instruments)*.

#### 4.5.4 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de MEV do grafeno, do NG-5, do NG-10 e do NG-13 foram obtidas no LTMOE/INPA, em um microscópio eletrônico de varredura VEGA3 (Tescan).

#### 4.5.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

O espectro no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) do grafeno foi obtido no LSCN, vinculado ao Sistema Nacional de Laboratórios em Nanotecnologia (SisNano) sob coordenação do Professor Dr. Lizandro Manzato, situado no campus Distrito/Manaus do IFAM, em um espectrômetro de FT-IR *Cary 360 (Agilent Technologies)* no modo de reflectância total atenuada (ATR).

O espectro de FT-IR do óxido de grafeno foi obtido na Central de Análises Químicas do grupo de pesquisa Química Aplicada à Tecnologia da UEA, em um espectrômetro de FT-IR *IRAffinity-1S (Shimadzu)* e com uma pastilha de KBr.

O óxido de grafeno foi obtido por meio da exfoliação em banho ultrassônico por 3 h do óxido de grafite preparado por meio de uma modificação do método de Hummers (MEHL et al., 2014).

#### 4.5.6 Análise elementar CHN

As análises elementares CHN do NG-9, do NG-13 e do NG-14 (T = 800 °C, P = 1:5) foram realizadas no LTSP/INPA, em um analisador elementar Vario MAX CHN (Elementar).

#### 4.5.7 Microscopia óptica

As imagens de microscopia óptica dos filmes finos preparados do eletrocatalisador NG-9 foram obtidas no anexo do LEEN na Faculdade de Tecnologia (FT) da UFAM, em um microscópio triocular MTM-17T (Bel *Photonics*).

#### 4.5.8 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

As análises de XPS do NG-3 e do NG-4 foram realizadas no LAMAS/UFRGS, em uma estação de análise de superfícies (*Omicron*) com analisador hemisférico de energia modelo *SPHERA*, e com 7 detectores do tipo *channeltron*. Foi utilizada uma fonte de raios X Al K $\alpha$  (1486,6 eV). Os espectros de varredura foram obtidos com energia de passagem de 50 eV, e os espectros de alta resolução nas regiões do C 1s e do O 1s, com 10 eV, e na região do N 1s, com 20 eV. Em todos estes foi realizada a subtração de *background* do tipo Shirley.

O perfil de Voigt foi utilizado no ajuste dos componentes de cada pico de alta resolução. Para a quantificação das concentrações elementares ([elemento]) foi utilizada a Equação 42, na qual  $A_{\text{elemento}}$  corresponde à área integrada do pico, e  $f_{\text{elemento}}$ , ao fator de sensibilidade relativa do equipamento a cada elemento, o qual é igual a 2,93 para o oxigênio (O 1s), 1,80 para o nitrogênio (N 1s) e 1,00 para o carbono (C 1s).

$$[\text{elemento}] = \frac{(A_{\text{elemento}}/f_{\text{elemento}})}{\left(\frac{A_O}{f_O} + \frac{A_N}{f_N} + \frac{A_C}{f_C}\right)} \quad (42)$$

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O modelo empírico é particular a cada sistema experimental, portanto, o grafeno utilizado nesta investigação foi inicialmente caracterizado para prover uma referência de algumas de suas propriedades estruturais e morfológicas a outros trabalhos (AMBROSI et al., 2014).

### 5.1 Caracterização morfológica e estrutural do grafeno

A estrutura cristalina do grafeno é semelhante à da grafite hexagonal, uma vez que os picos de difração característicos dos planos cristalográficos (002) e (101) da grafite foram observados em seu difratograma de raios X (FIGURA 9). O ângulo de difração  $25,54^\circ$ , relacionado ao plano (002), foi tomado para estimar a distância interplanar ( $d$ ) de acordo com a Lei de Bragg (Equação 43), onde  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda do raio X, e  $\theta$ , ao ângulo de difração (RSC, 2008). O valor estimado de  $d$  foi 0,38 nm.

$$\lambda = 2 \times d \times \text{sen } \theta \quad (43)$$

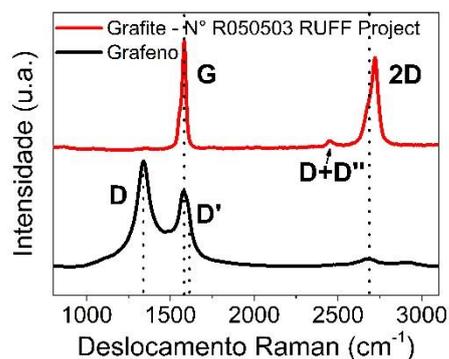
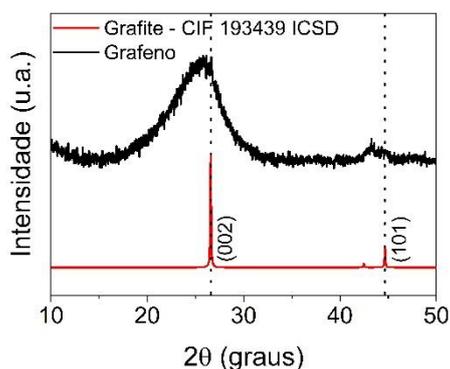


Figura 9. Difratograma de raios X do grafeno e da grafite. Figura 10. Espectro Raman do grafeno e da grafite.

No espectro Raman do grafeno (FIGURA 10) foram observadas suas bandas características: D ( $1341,52 \text{ cm}^{-1}$ ), G ( $1579,80 \text{ cm}^{-1}$ ) e 2D ( $2706,60 \text{ cm}^{-1}$ ). A banda G é um processo de espalhamento Raman de primeira ordem originado da vibração no plano  $E_{2g}$  de átomos de carbono hibridizados em  $sp^2$  (MALARD et al., 2009; GENG et al., 2011; DAEMS

et al., 2014). A banda D é atribuída aos modos vibracionais de respiração de anéis  $sp^2$  no plano  $A_{1g}$  e é originada a partir de um processo de espalhamento de segunda ordem envolvendo um fônon  $iTO$  e um defeito (MALARD et al., 2009; DAEMS et al., 2014; XING et al., 2016). Por ser ativada por defeitos, a banda D indica a presença de perturbações de quebra de simetria como extremidades, anéis não hexagonais, funcionalidades, heteroátomos dopados, defeitos  $sp^3$ , vacâncias ou limites de grãos (BEAMS; CANÇADO; NOVOTNY, 2015; NANDA et al., 2016; LI et al., 2017). A banda 2D, que é característica do grafeno (LU et al., 2013; XING et al., 2016; ZHANG et al., 2018b), também é um processo de espalhamento Raman de segunda ordem, mas envolve dois fônons  $iTO$  perto do ponto K e não é ativada por defeitos (MALARD et al., 2009; LIU et al., 2016; SOLATI et al., 2019).

No processo de moagem mecânica, defeitos estruturais são introduzidos à medida que a grafite é delaminada em folhas de grafeno, cujas propriedades estruturais dependem das condições empregadas (LI et al., 2019). A razão da intensidade das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) é comumente utilizada para avaliar o grau de desordem estrutural em materiais à base de grafeno (GENG et al., 2011; LIN et al., 2012a). O valor de  $I_D/I_G$  observado para o grafeno utilizado nesta investigação foi de 1,70, o qual é superior aos valores obtidos por outros trabalhos que empregaram a moagem mecânica da grafite para preparar grafeno ou óxido de grafeno, com menor velocidade das bolas no moinho e em tempos de moagem iguais (LI et al., 2019; LÓPEZ et al., 2020) ou diferentes (XING et al., 2013a; MAHMOUD; STOLLE; STELTER, 2018; WANG et al., 2018) ao usados para o grafeno deste trabalho.

Para a grafite, a banda D quase imperceptível indica uma baixa densidade de defeitos no material, e a banda suave  $D+D''$  em aproximadamente  $2452\text{ cm}^{-1}$  resulta da combinação de um fônon D e de um fônon longitudinal acústico  $D''$  (ROSCHER; HOFFMANN; AMBACHER, 2019). A banda 2D do grafeno é simétrica, enquanto a da grafite é assimétrica e consiste de dois componentes, pois o aumento do número de camadas de grafeno causa uma divisão da estrutura da banda eletrônica (ROSCHER; HOFFMANN; AMBACHER, 2019). A banda  $D'$  que aparece como um ombro suave da banda G do grafeno indica a presença de grafeno de poucas camadas (MAHMOUD; STOLLE; STELTER, 2018; WANG et al., 2018).

Essas características diferentes do espectro Raman da grafite e do grafeno (FIGURA 10), isto é, o aumento da intensidade da banda D, a forma mais simétrica da banda 2D, o alargamento da banda G e o aparecimento da banda  $D'$ , indicam que flocos de grafeno

foram obtidos com sucesso a partir da moagem mecânica do grafite. Essa mesma evolução de características do espectro Raman também foi reportada em outros trabalhos que produziram grafeno pela exfoliação mecanoquímica da grafite (MAHMOUD; STOLLE; STELTER, 2018; WANG et al., 2018).

Para que um material possa ser considerado grafeno, e não grafite, é necessário que apresente até 10 camadas de grafeno (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2017), pois sua estrutura eletrônica evolui dependendo do número de camadas e, no limite de 10, se aproxima daquela da grafite (ROSCHER; HOFFMANN; AMBACHER, 2019). Roscher, Hoffmann e Ambacher (2019) reportaram um método para distinguir o grafeno de poucas camadas da grafite, a partir da simetria da banda 2D do espectro Raman, sua avaliação por um ajuste único de Voigt e a determinação do valor de  $R^2$  – valores acima de 0,985 são característicos do grafeno. O grafeno utilizado nesta investigação apresentou um valor de  $R^2$  de 0,992 (FIGURA 11).

A área superficial do grafeno,  $139,76 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , foi estimada através do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) a partir de suas isotermas de fisiossorção de  $\text{N}_2$  a 77,35 K (FIGURA 12). Esse valor é semelhante ao obtido por Wang et al. (2018), que prepararam grafeno a partir de uma técnica de moagem mecânica do grafite e obtiveram um valor de área superficial, calculada pelo método de BET, de  $144 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (WANG et al., 2018).

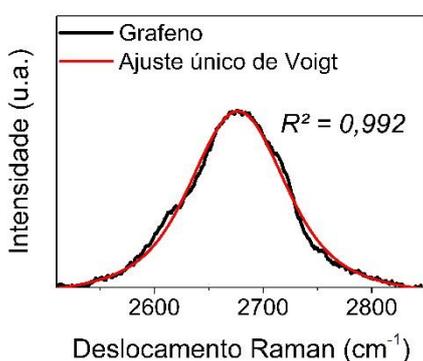


Figura 111. Ajuste único de Voigt à banda 2D do espectro Raman do grafeno.

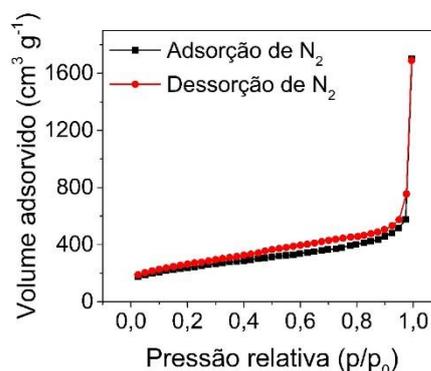


Figura 122. Isotermas de fisiossorção de  $\text{N}_2$  a 77,30 K no grafeno.

Essas isotermas (FIGURA 12) são do tipo IVa e apresentam um ciclo de histerese do tipo H3, conforme a classificação da IUPAC (THOMMES et al., 2015). Isotermas do tipo IV são características de adsorventes mesoporosos, nos quais, após a adsorção inicial da monocamada e da multicamada nas paredes dos poros, o gás é

condensado a uma pressão inferior à pressão de saturação do *bulk* do material. E isotermas do tipo IVa, especificamente, exibem histerese em decorrência da largura do poro exceder um determinado valor crítico que depende do sistema e da temperatura (THOMMES et al., 2015). De acordo com Thommes et al. (2015), o tipo de histerese H3 é característico de agregados não rígidos de partículas parecidas com pratos ou quando existem macroporos que não estão completamente cheios do gás condensado.

Finalmente, o aspecto morfológico do grafeno, revelado pela imagem de MEV, consistiu em partículas esferoidais de diferentes tamanhos (FIGURA 13). Esse aspecto parece decorrente do deslizamento e encurvamento das folhas de grafeno após o impacto das bolas de aço durante a exfoliação da grafite, já reportado em outros trabalhos para amostras obtidas através da moagem mecânica da grafite (XING et al., 2013b; MAHMOUD; STOLLE; STELTER, 2018).

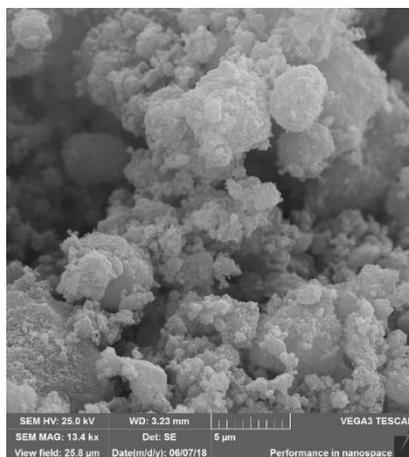


Figura 13. Imagem de MEV do grafeno na escala de 5  $\mu\text{m}$ .

## 5.2 Preparação dos eletrocatalisadores N-grafeno

O grafeno obtido foi utilizado para preparar os eletrocatalisadores N-grafeno de acordo com os ensaios experimentais definidos na matriz do PCC (TABELA 5). O processo de dopagem por tratamento térmico foi eficiente, uma vez que a análise elementar de um dos eletrocatalisadores do ponto central ( $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1:10$ ), NG-9, indicou um teor total de nitrogênio de 1,249%. Teores totais baixos de nitrogênio também foram reportados por outros trabalhos com tratamento térmico na literatura, alguns dos quais estão dispostos na Tabela 6 e foram determinados por meio da caracterização por XPS.

Entretanto, o N-grafeno preparado por Lu et al. (2013) nas mesmas condições de dopagem do NG-9, mas com óxido de grafeno em vez de grafeno, apresentou teor total de nitrogênio cerca de duas vezes maior em relação a este trabalho (TABELA 6). É reportado que a dopagem ocorre através da interação química do precursor de nitrogênio com os grupos funcionais na superfície do grafeno (CHEN et al., 2014).

Tabela 6. Teor total de nitrogênio determinado para o NG-9 e reportado para outros N-carbonos na literatura.

Material	Precusores	Temperatura	Proporção C:N	%N	Referência
N-grafeno	Grafeno, ureia	800 °C	1:10	1,249%	Este trabalho (VIKKISK et al., 2014)
N-grafeno	Óxido de grafeno, ureia	800 °C	1:20	3%	
N-óxido de grafeno reduzido	Óxido de grafeno, ureia	800 °C	1:10	2,6%	(LU et al., 2013)
N-carbono	Glicose, ureia	800 °C	1:1	2,6%	(TIAN et al., 2017)
N-grafeno	Açúcar cristal, ureia	1000 °C	1:60	3,02%	(PAN et al., 2013)

O grafeno utilizado neste trabalho foi preparado através da exfoliação mecânica da grafite, portanto, é esperado que ele possua uma menor variedade de grupos funcionais superficiais se comparado ao óxido de grafeno preparado por meio da oxidação química da grafite, como a adotada no método de Hummers (HUMMERS; OFFEMAN, 1958). De fato, o espectro de FT-IR do grafeno apresenta um número comparativamente menor de bandas de absorção no infravermelho, em relação ao do óxido de grafeno (FIGURA 14). A designação dos grupos funcionais às bandas foi realizada com o auxílio de tabelas de correlação (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; PAVIA et al., 2009).

A efetividade da dopagem também foi confirmada através da comparação das curvas de RRO registradas com o grafeno puro (G), o grafeno puro tratado termicamente a 800 °C (tG-800) e o NG-9 (FIGURA 15). A RRO exibiu valores maiores de  $E_{início}$  e de  $j_d$  quando eletrocatalisada pelo NG-9 do que quando pelo G ou tG-800, uma indicação de que a melhoria na atividade eletrocatalítica pode ser atribuída à dopagem com nitrogênio, e não simplesmente à redução térmica do grafeno. O perfil voltamétrico semi-retangular observado para estes eletrocatalisadores foi típico de materiais à base de grafeno, exibindo uma resposta de corrente que é em grande parte de natureza capacitiva e, portanto, decorrente da formação da dupla camada elétrica (YOUN et al., 2015) (FIGURA 16).

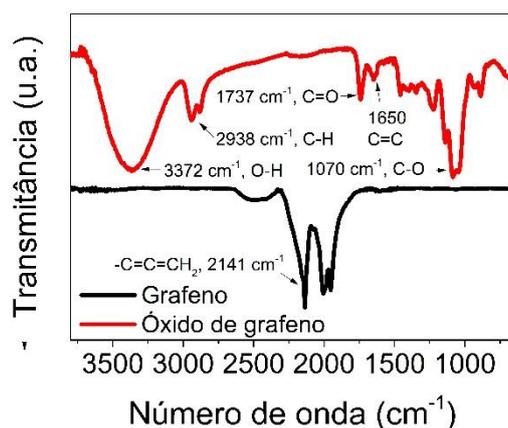


Figura 14. Espectros de FT-IR do grafeno preparado por moagem mecânica e de um óxido de grafeno preparado pelo método de Hummers modificado.

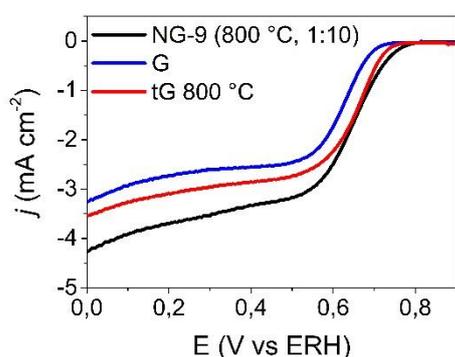


Figura 15. Curvas de RRO registradas para o G, o tG-800 e o NG-9 a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  e 1600 rpm em solução aquosa de KOH 0,1 M saturada com  $\text{O}_2$ .

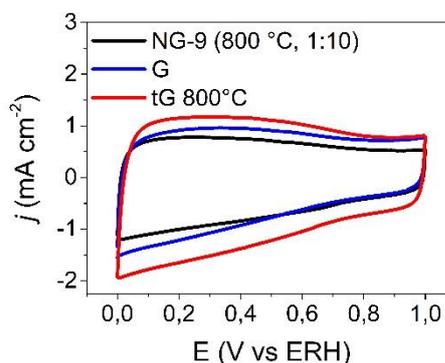


Figura 16. Voltamogramas cíclicos registrados para o G, o tG-800 e o NG-9 a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  em solução aquosa de KOH 0,1 M saturada com  $\text{N}_2$ .

### 5.3 Estudo das condições de preparação do filme fino eletrocatalítico por meio de um planejamento fatorial $2^2$

Foi necessário que algumas das condições de preparação do filme fino do eletrocatalisador fossem investigadas, uma vez que a qualidade do filme exerce um grande impacto sobre a resposta eletrocatalítica (GARSANY; SINGER; SWIDER-LYONS, 2011; INABA; QUINSON; ARENZ, 2017) e sobre a confiabilidade e reprodutibilidade das medidas de RRO (GARSANY et al., 2010).

Tintas eletrocatalíticas são comumente homogeneizadas em banhos ultrassônicos, mas para aquelas contendo Nafion, tempos muito longos de sonicação podem causar a despolimerização do ionômero pelos fenômenos de cavitação e sonólise, e reduzir sua viscosidade (INABA; QUINSON; ARENZ, 2017), a qual deve ser elevada para manter

a tinta estável (ZHANG, 2008). Logo, a otimização dessa etapa é altamente recomendável para obter a melhor atividade eletrocatalítica possível (POLLET; GOH, 2014).

Ademais, o método de secagem também é um fator crítico para a qualidade do filme fino. Por conta disso, Garsany, Singer e Swider-Lyons (2011) desenvolveram a técnica da secagem ao ar rotacional (do inglês, *rotational air-drying*, ou RAD), na qual o EDR de carbono vítreo recoberto com a tinta é rotacionado a 700 rpm enquanto o filme é secado. A aceleração faz com que a tinta se espalhe em direção à extremidade do disco, e eventualmente, para fora. À medida que o solvente evapora, as partículas do eletrocatalisador são depositadas homogêneas no substrato, resultando em um filme fino reproduzível de espessura homogênea (GARSANY; SINGER; SWIDER-LYONS, 2011).

Devido à importância do protocolo de sonicação da tinta eletrocatalítica e do método de secagem do filme fino e considerando ainda a influência das condições ambientais como temperatura e umidade nesse último processo (GARSANY et al., 2010), um planejamento fatorial completo  $2^2$  foi utilizado para determinar as melhores condições de preparação, dentre as investigadas, do filme fino de N-grafeno.

Os fatores avaliados foram o tempo de sonicação da tinta eletrocatalítica (S) e a presença de um fluxo de ar frio (F) durante a RAD do filme, produzido por um secador de cabelo convencional posicionado perpendicularmente à superfície do EDR a 12 cm de distância. A resposta monitorada foi o valor médio de  $n$ . O eletrocatalisador utilizado foi o NG-9 ( $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 1:10$ ) e, neste estudo, o EDR foi modificado com uma carga mássica de  $152,75\text{ }\mu\text{g cm}^{-2}$ .

Cada fator foi avaliado em dois níveis, de acordo com a matriz de planejamento expressa na Tabela 7, e cada ensaio de RRO foi realizado aleatoriamente e em duplicata. O ensaio F-S-, realizado na ausência do fluxo de ar durante a RAD do filme fino e no menor tempo de sonicação da tinta eletrocatalítica, apresentou a menor reprodutibilidade se comparado aos demais (FIGURA 17).

Os valores médios dos parâmetros eletrocatalíticos e seus respectivos desvios médios absolutos, obtidos a partir das curvas de RRO de cada ensaio, estão dispostos na Tabela 8. Os parâmetros  $E_{\text{início}}$ , o  $E_{1/2}$ , o  $b$  e a  $j_d$  foram extraídos a partir das curvas a 1600 rpm (FIGURA 17), e  $n$  e a densidade de corrente cinética normalizada pela massa do eletrocatalisador depositada sobre o EDR,  $j_k$ , das curvas a 400, 900, 1600 e 2500 rpm (FIGURA 18).

Tabela 7. Matriz do planejamento fatorial  $2^2$  com as respostas de  $n$  obtidas.

Ensaio	Fluxo de ar		Tempo de sonicação (h)		Resposta		
	Real (F)	Codificada ( $x_1$ )	Real (S)	Codificada ( $x_2$ )	$n$	$n$	$n$ médio
1 - F-S-	sem	-1	2	-1	3,1	3,2	3,2
2 - F+S-	com	+1	2	-1	4,1	3,8	4,0
3 - F-S+	sem	-1	4	+1	3,5	3,3	3,4
4 - F+S+	com	+1	4	+1	4,2	4,1	4,2

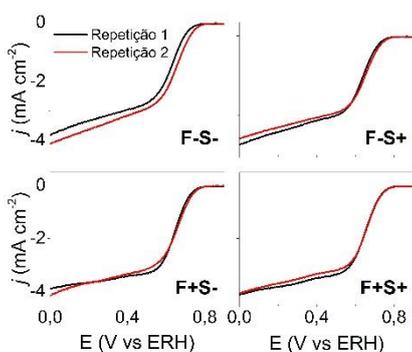


Figura 17. Duplicatas das curvas de RRO obtidas para os ensaios do planejamento fatorial  $2^2$ , registradas a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  e 1600 rpm em solução aquosa de KOH 0,1 M saturada com  $\text{O}_2$ .

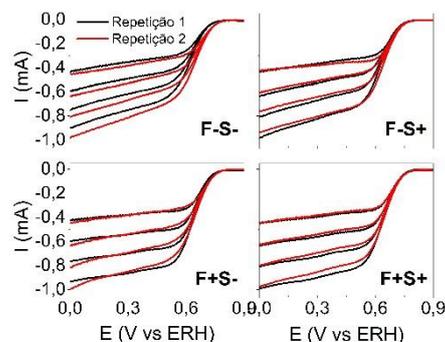


Figura 18. Duplicatas das curvas de RRO dos ensaios do planejamento fatorial  $2^2$ , registradas a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  e  $\omega = 400, 900, 1600$  e  $2500 \text{ rpm}$  (ordem crescente de corrente) em solução aquosa de KOH 0,1 M saturada com  $\text{O}_2$ .

O  $E_{\text{início}}$  foi determinado no valor de potencial correspondente a uma densidade de corrente de  $-0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ . O  $E_{1/2}$  foi determinado visualmente e correspondeu ao ponto médio da região de controle misto cinético-difusional da curva de RRO. A  $j_d$  foi determinada no valor de densidade de corrente correspondente a um potencial de  $0,3 \text{ V vs ERH}$ . Este valor foi escolhido por estar situado aproximadamente no meio da região de controle difusional ( $0 - 0,55 \text{ V vs ERH}$ ), uma vez que não foi formado o platô de densidade de corrente constante nas curvas de RRO registradas.

Tabela 8. Valores médios e respectivos desvios médios absolutos dos parâmetros eletrocatalíticos obtidos a partir dos ensaios de RRO do planejamento fatorial  $2^2$ .

Ensaio	$E_{\text{início}}$ (V vs ERH)	$E_{1/2}$	$j_d$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	$n$	$j_k @ E_{1/2}$ ( $\text{mA mg}^{-1}$ )	$b$ ( $\text{mV dec}^{-1}$ )
F-S-	$0,764 \pm 0,014$	$0,647 \pm 0,015$	$-3,27 \pm 0,13$	$3,2 \pm 0,1$	$-3,12 \pm 0,13$	$84,50 \pm 4,62$
F+S-	$0,771 \pm 0,002$	$0,659 \pm 0,003$	$-3,54 \pm 0,02$	$4,0 \pm 0,2$	$-3,54 \pm 0,02$	$74,41 \pm 4,53$
F-S+	$0,762 \pm 0,005$	$0,650 \pm 0,005$	$-3,35 \pm 0,08$	$3,4 \pm 0,1$	$-3,18 \pm 0,04$	$79,75 \pm 0,70$
F+S+	$0,768 \pm 0,002$	$0,662 \pm 0,005$	$-3,61 \pm 0,07$	$4,2 \pm 0,1$	$-3,22 \pm 0,07$	$75,15 \pm 2,05$

A  $j_k$  foi estimada a partir do intercepto dos gráficos de Koutecký-Levich no  $E_{1/2}$  (FIGURA 19). O  $n$  expresso na Tabela 8 é o valor médio de  $n$  estimado pela Equação 11 com os coeficientes angulares dos gráficos de Koutecký-Levich construídos em três potenciais diferentes –  $E_{1/2}$ ,  $E_{1/2} - 0,01$  V vs ERH e  $E_{1/2} + 0,01$  V vs ERH (FIGURA 19). Já o valor de  $b$  corresponde ao coeficiente angular do ajuste linear dos diagramas de Tafel corrigidos por transporte de massa (FIGURA 20), todos os quais apresentaram  $R^2$  a partir de 0,999.

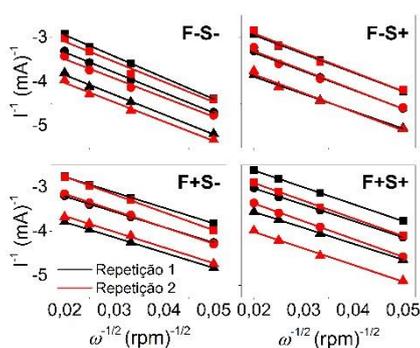


Figura 19. Duplicatas dos gráficos de Koutecký-Levich ajustados linearmente dos ensaios do planejamento fatorial  $2^2$ , obtidos a partir dos valores de corrente no  $E_{1/2} - 0,01$  V (■),  $E_{1/2}$  (●) e  $E_{1/2} + 0,01$  V (▲) nas curvas de RRO em cada  $\omega$  da Figura 18.

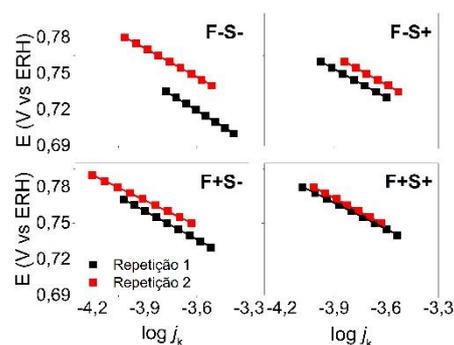


Figura 20. Duplicatas dos diagramas de Tafel corrigidos por transporte de massa e ajustados linearmente dos ensaios do planejamento fatorial  $2^2$ , obtidos a partir das curvas de RRO a 1600 rpm da Figura 17.

Os filmes finos preparados com a presença do fluxo de ar durante a RAD apresentaram melhor atividade eletrocatalítica na RRO que os outros (FIGURA 21), o que de fato é corroborado pelos parâmetros eletrocatalíticos dispostos na Tabela 8. No entanto, a simples inspeção visual das curvas indica que o tempo de sonicação da tinta parece não influenciar tão significativamente essa atividade.

Conforme exposto na Tabela 7, na ausência do fluxo de ar durante a RAD, a variação do tempo de sonicação de 2 a 4 h (ensaios F-S- e F-S+), aumenta o valor de  $n$  em  $3,4 - 3,2 = 0,2$ . O mesmo ocorre em sua presença (ensaios F+S- e F+S+),  $4,2 - 4,0 = 0,2$ . Quando o tempo de sonicação é mantido em seu nível mais baixo (2 h), a presença do fluxo de ar na RAD aumenta  $n$  em  $3,2 - 4,0 = 0,8$  (ensaios F-S- e F+S-). O mesmo ocorre quando o tempo de sonicação é mantido fixo no nível mais alto (4 h), pois a presença do fluxo de ar aumenta o  $n$  em  $4,2 - 3,4 = 0,8$  (ensaios F-S+ e F+S+).

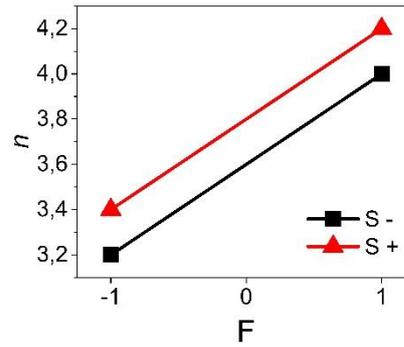
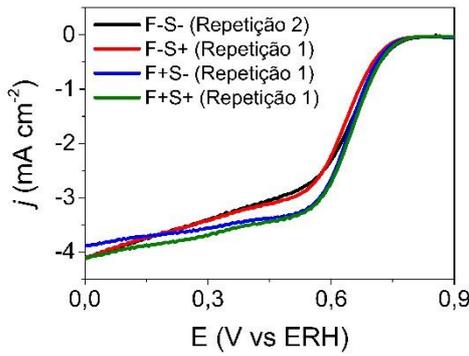


Figura 21. Curvas de RRO do planejamento fatorial  $2^2$  registradas a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  e  $1600 \text{ rpm}$  em solução aquosa de  $\text{KOH } 0,1 \text{ M}$  saturada com  $\text{O}_2$ . Figura 22. Variação da resposta  $n$  com o nível dos fatores fluxo de ar ( $F$ ) e tempo de sonicação ( $S$ ).

Portanto, parece não existir efeito de interação entre os fatores, uma vez que o efeito de um fator não depende do nível do outro. Essa não interação é evidenciada graficamente pelo paralelismo das retas que relacionam os níveis dos fatores à resposta de  $n$  (FIGURA 22). O cálculo dos efeitos dos fatores esclarece as influências individuais (e conjuntas, se for o caso) destes sobre a resposta.

O efeito principal do fator fluxo de ar ( $F$ ) foi calculado pela diferença entre a resposta média obtida em seus níveis superior e inferior (Equação 44). A resposta média no  $i$ -ésimo ensaio é representada por  $y_{m,i}$ .

$$F = \left( \frac{y_{m,2} + y_{m,4}}{2} \right) - \left( \frac{y_{m,1} + y_{m,3}}{2} \right) \quad (44)$$

$$\text{Deste modo, } F = \left( \frac{4,0 + 4,2}{2} \right) - \left( \frac{3,2 + 3,4}{2} \right) = 0,8$$

Logo, o  $n$  da RRO aumenta em média  $0,8$  quando o fluxo de ar faz parte da etapa de RAD do filme fino eletrocatalítico. O efeito principal do tempo de sonicação ( $S$ ) da tinta eletrocatalítica foi calculado de forma semelhante (Equação 45).

$$S = \left( \frac{y_{m,3} + y_{m,4}}{2} \right) - \left( \frac{y_{m,1} + y_{m,2}}{2} \right) \quad (45)$$

$$\text{Assim, } S = \left( \frac{3,4 + 4,2}{2} \right) - \left( \frac{3,2 + 4,0}{2} \right) = 0,2$$

Quando o tempo de sonicação é variado do seu nível inferior (2 h) para o seu nível superior (4 h), o  $n$  da RRO aumenta em média 0,2. A Equação 46 foi usada para confirmar que não existe um efeito de interação (FS) entre os fatores, o qual corresponde à metade da diferença entre os efeitos do fator fluxo de ar nos dois níveis do fator tempo de sonicação, e vice-versa.

$$FS = \left( \frac{y_{m,4} - y_{m,3}}{2} \right) - \left( \frac{y_{m,2} - y_{m,1}}{2} \right) \quad (46)$$

$$\text{Logo, FS} = \left( \frac{4,2 - 3,4}{2} \right) - \left( \frac{4,0 - 3,2}{2} \right) = 0$$

A significância estatística desses efeitos foi avaliada pela estimativa do erro experimental associado a eles. Cada ensaio foi realizado em duplicata e de forma aleatória, para evitar uma distorção estatística nos resultados, e autêntica, pois todas as etapas do experimento foram realizadas novamente, desde a limpeza das vidrarias até a preparação da tinta eletrocatalítica. Em decorrência disso, a variância de cada um deles pôde ser tomada como representativa da variância do procedimento experimental como um todo,  $s^2$  (Equação 47) (TEÓFILO; FERREIRA, 2006; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). A média das respostas foi estimada pela Equação 48, onde  $y_i$  é a resposta no ensaio  $i$  e  $r$  é o número de replicatas.

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^r (y_i - y_m)^2}{(r - 1)} \quad (47)$$

$$y_m = \frac{\sum_{i=1}^r y_i}{r} \quad (48)$$

Uma vez que o número de replicatas realizadas em cada ensaio ( $r_i$ ) foi pequeno, foi possível fazer uma estimativa conjunta ( $s_c^2$ ) da variância de cada observação ( $s_i^2$ ) para aumentar o número de  $v$  associado, de acordo com a Equação 49. Esse valor de  $s_c^2$  foi então usado para calcular a variância de cada efeito ( $s_{ef}^2$ ) de acordo com a Equação 50. Por fim, o erro padrão de cada efeito ( $s_{ef}$ ) foi dado pela raiz quadrada de  $s_{ef}^2$  (Equação 51) (TEÓFILO; FERREIRA, 2006; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

$$s_c^2 = \frac{\sum_{i=1}^n [(r_i - 1)s_i^2]}{\sum_{i=1}^n (r_i - 1)} \quad (49)$$

$$s_{ef}^2 = \frac{4s_c^2}{\sum_{i=1}^n r_i} \quad (50)$$

$$s_{ef} = \sqrt{s_{ef}^2} \quad (51)$$

Somente efeitos estatisticamente significativos devem ser interpretados, ou seja, aqueles cujas estimativas forem superiores ao produto do erro padrão pelo ponto da distribuição de Student ( $t_v$ ). O valor limite para a significância do valor absoluto de um efeito, com 95% de confiança e quatro graus de liberdade, é de 0,269 (Equação 52).

$$t_4 \times s_{ef} = 2,776 \times 0,097 = 0,269 \quad (52)$$

Portanto, somente o fator fluxo de ar é estatisticamente significativo sobre a resposta de  $n$  dentro do domínio experimental investigado (TABELA 9). Por isso, o fluxo de ar foi mantido na etapa de RAD do filme fino eletrocatalítico nos ensaios de RRO do PCC, e o tempo de sonicação da tinta eletrocatalítica foi mantido em seu nível mais baixo, 2 h.

Tabela 9. Efeitos estimados para o planejamento fatorial 2<sup>2</sup>.

Média global	3,66 ± 0,048
Efeitos principais	
<b>F</b>	0,8 ± 0,097
<b>S</b>	0,2 ± 0,097
Efeito de interação	
<b>FS</b>	0 ± 0,097
<i>Valor-limite de significância</i>	0,269

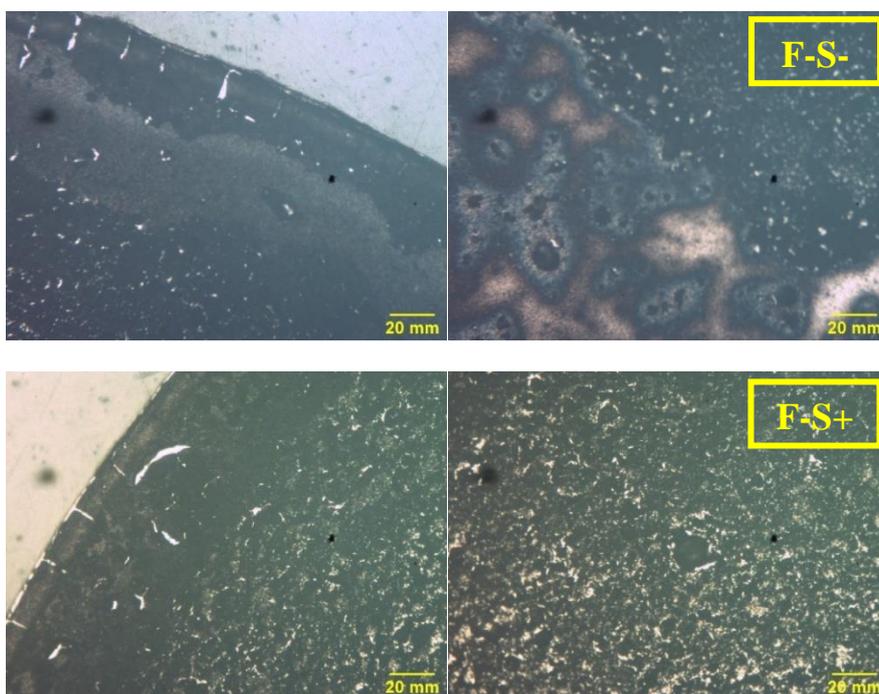
### 5.3.1 Caracterização dos filmes finos eletrocatalíticos

Todos os filmes finos eletrocatalíticos, preparados de acordo com os ensaios do planejamento fatorial 2<sup>2</sup>, apresentaram uma estrutura de *coffee-ring* na borda do disco (FIGURA 23). A formação dessa estrutura é induzida por forças capilares e resulta do acúmulo de partículas causado pela evaporação mais rápida do solvente nessa região (XU;

MUJUMDAR; YU, 2009; KOCHA et al., 2017). A química superficial do grafeno preparado por moagem mecânica (FIGURA 14) é a responsável provável por sua solubilidade limitada nos solventes da tinta eletrocatalítica utilizados nesse trabalho (água, álcool isopropílico e solução de Nafion 5% v/v), resultando na formação da estrutura *coffee-ring* apesar da adoção do protocolo de RAD.

Essa estrutura pareceu ser mais espessa quando a secagem do filme fino ocorreu na ausência do fluxo de ar (ensaios F-S- e F-S+), e menos espessa na sua presença (ensaios F+S- e F+S+). Em média, o tempo de RAD foi reduzido de 60 a 20 min quando o fluxo de ar foi empregado, portanto, uma velocidade de secagem maior parece ter sido favorável à qualidade do filme fino.

Quanto à uniformidade do filme fino, o aumento do tempo de sonicação da tinta eletrocatalítica lhe foi favorável na ausência do fluxo de ar durante a etapa de secagem (ensaio F-S+). Os filmes finos referentes aos ensaios F+S- e F+S+ apresentaram maior uniformidade que os demais e, não surpreendentemente, também apresentaram a melhor atividade na eletrocatalise da RRO (TABELA 8 e FIGURA 21). Filmes não uniformes causam limitações no transporte de massa e, por isso, impactam a atividade eletrocatalítica (GARSANY et al., 2014). Por fim, a condição F+S- foi selecionada para os ensaios de RRO do PCC.



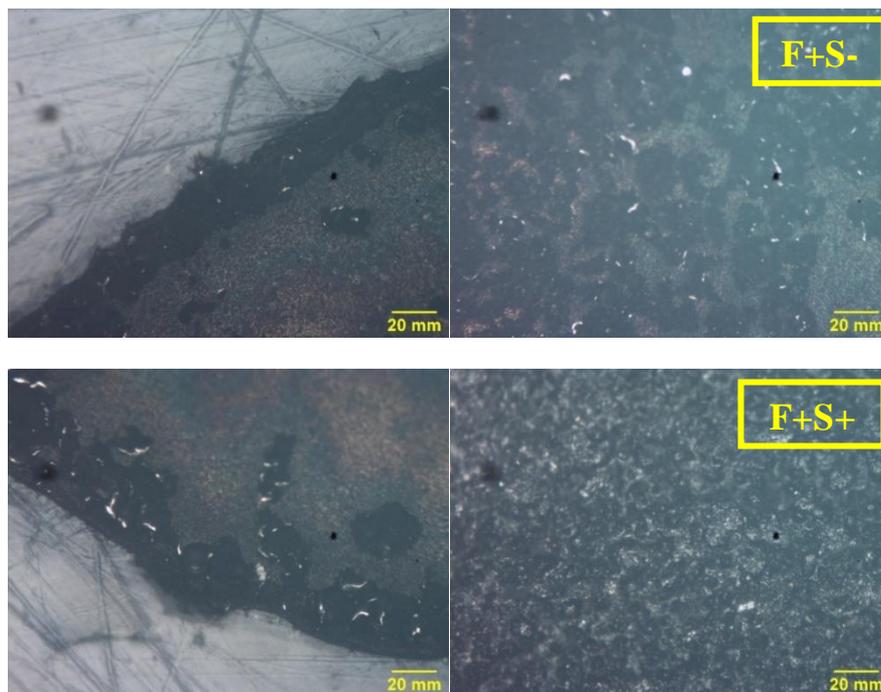
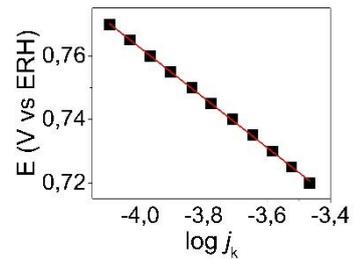
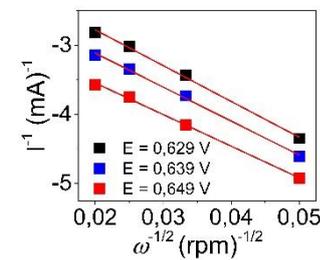
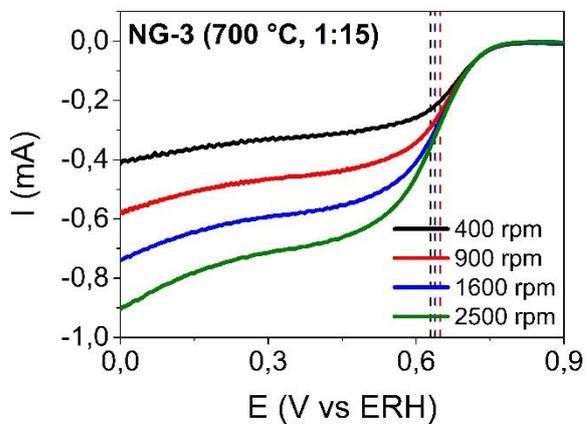
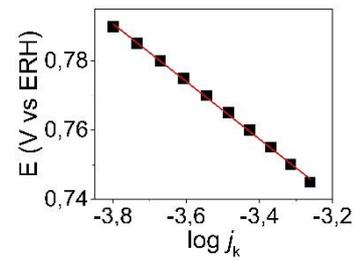
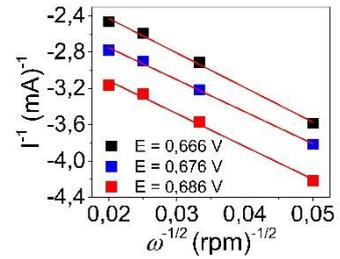
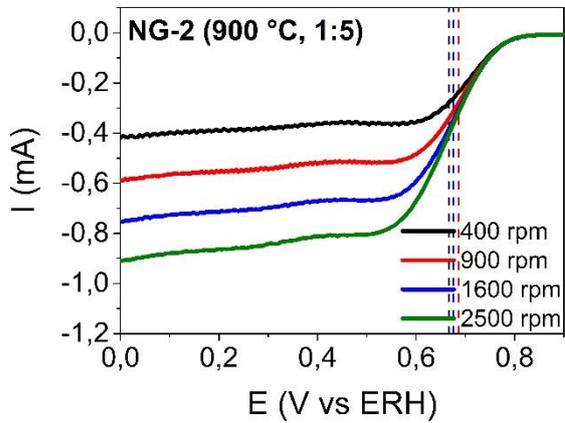
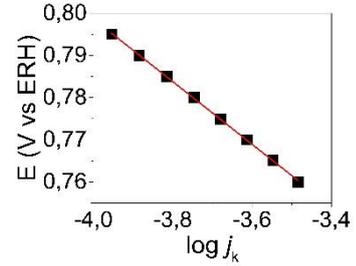
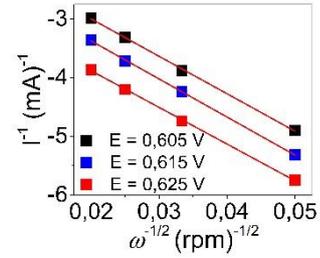
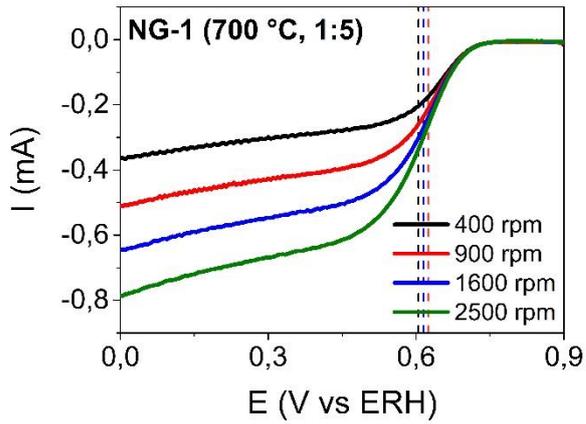
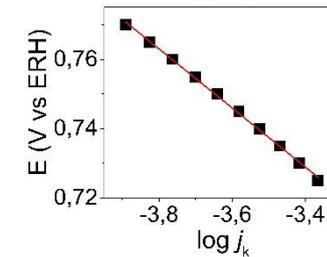
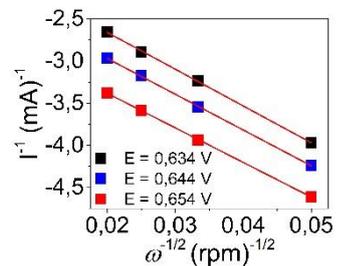
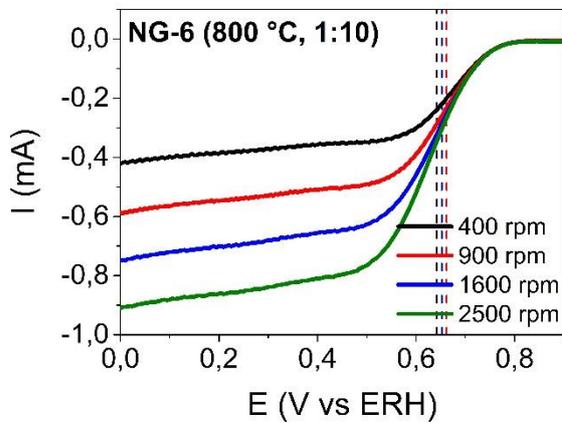
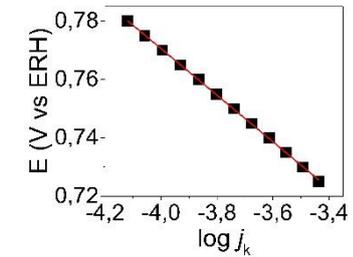
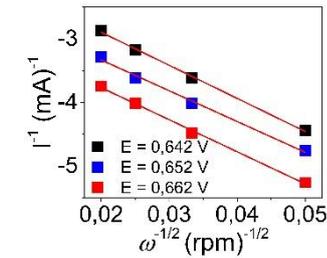
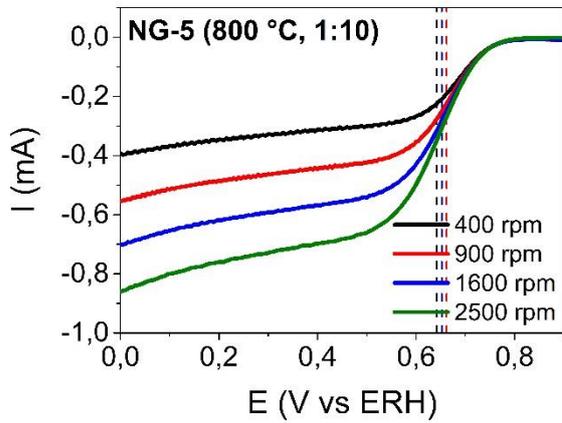
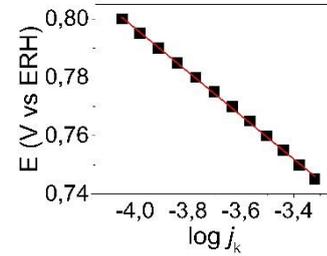
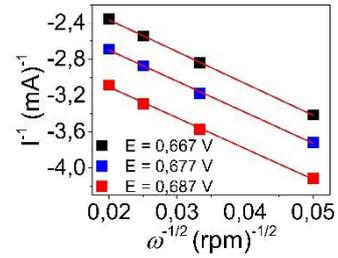
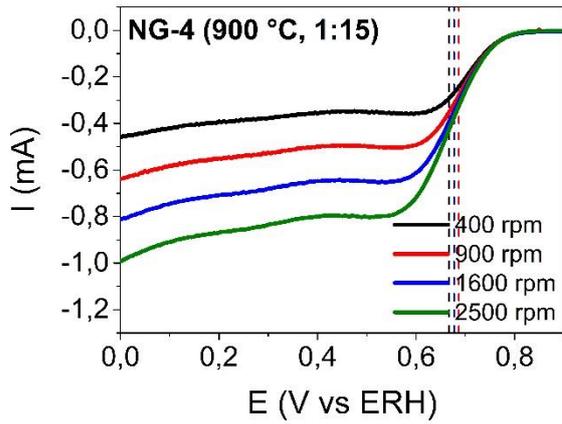


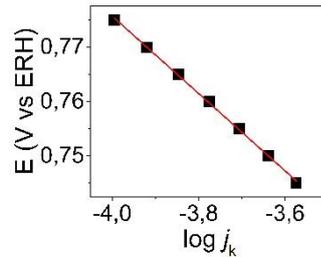
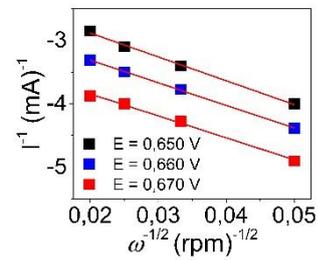
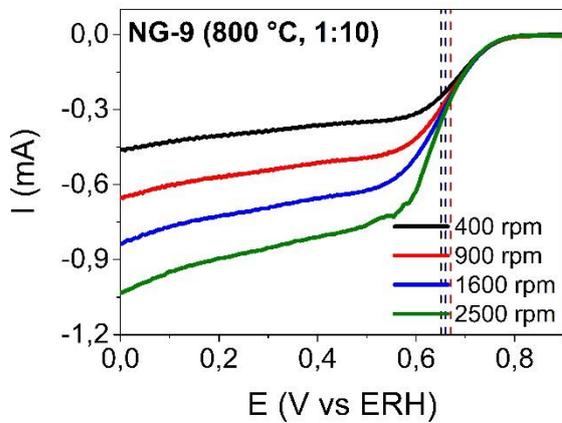
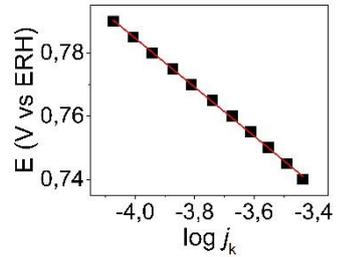
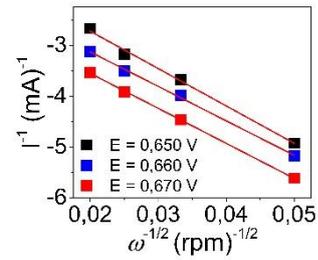
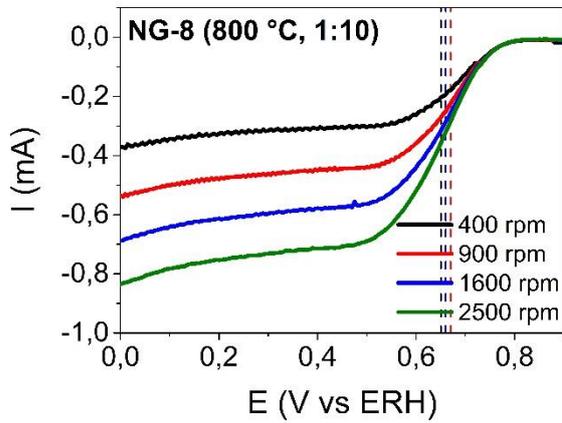
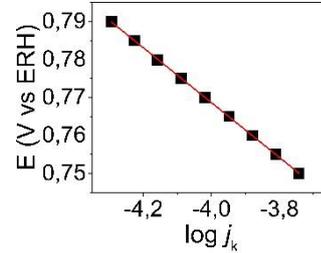
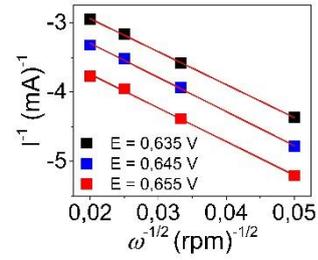
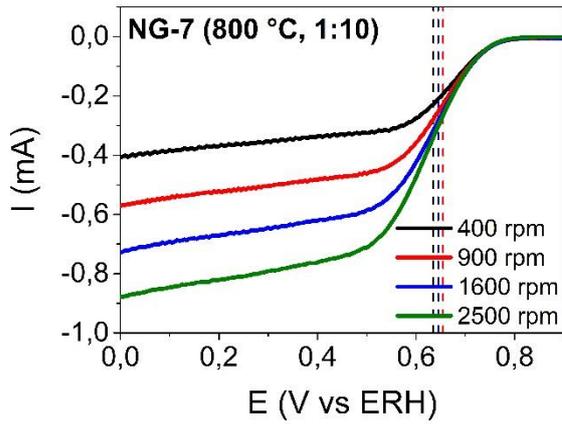
Figura 23. Imagens de microscopia óptica obtidas com ampliação de 10 vezes para os filmes finos electrocatalíticos preparados de acordo com os ensaios do planejamento fatorial 2<sup>2</sup>.

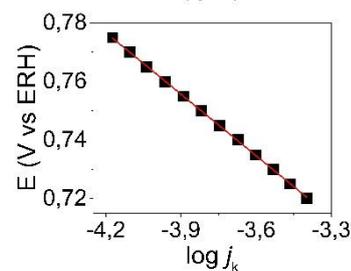
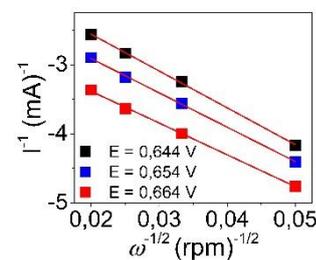
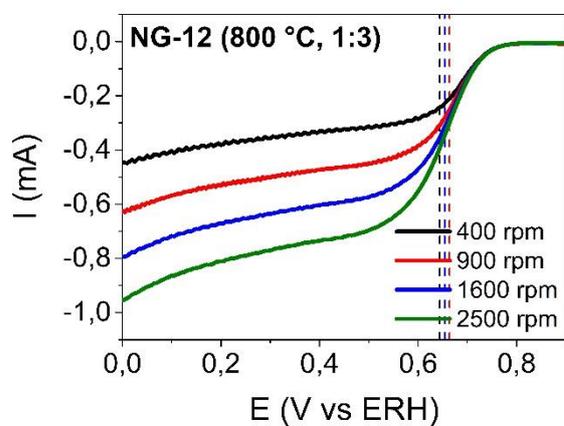
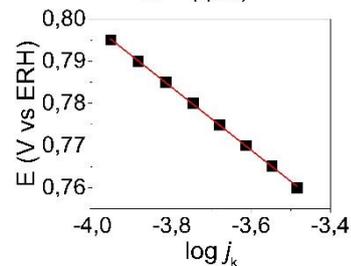
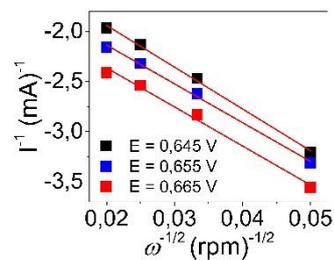
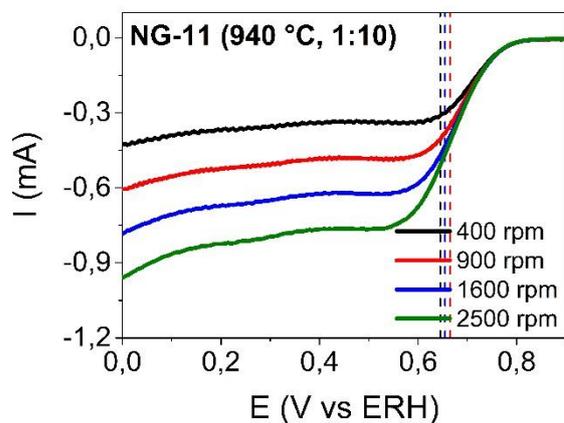
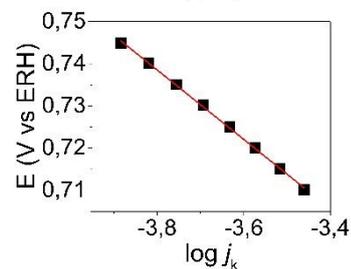
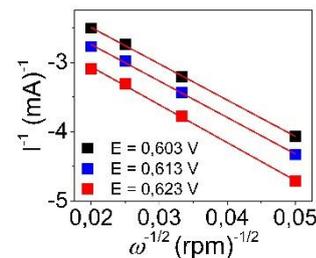
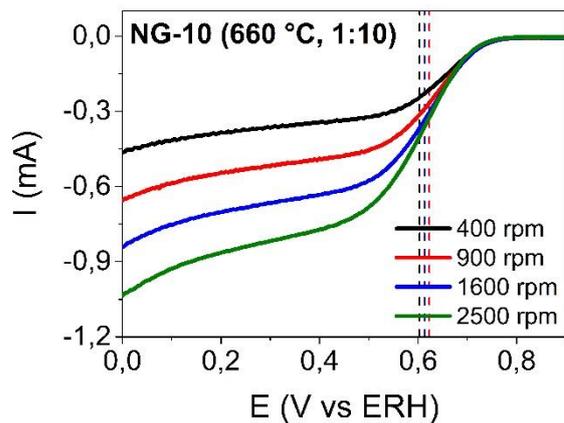
#### 5.4 Aplicação dos electrocatalisadores N-grafeno na RRO

Nas condições otimizadas de preparação do filme fino electrocatalítico, a atividade na RRO dos electrocatalisadores preparados de acordo com o PCC foi avaliada (FIGURA 24). Para cada um, uma curva de RRO média foi calculada a partir das curvas reais obtidas em triplicata a 1600 rpm, e o ensaio experimental cuja curva real mais se aproximou desta foi escolhido como representativo da resposta do electrocatalisador e reproduzido na Figura 24. As linhas pontilhadas nas curvas de RRO à esquerda indicam os potenciais usados nos gráficos de Koutecký-Levich, e os diagramas de Tafel corrigidos por transporte de massa foram obtidos a partir das curvas de RRO a 1600 rpm. Ambos foram ajustados linearmente.









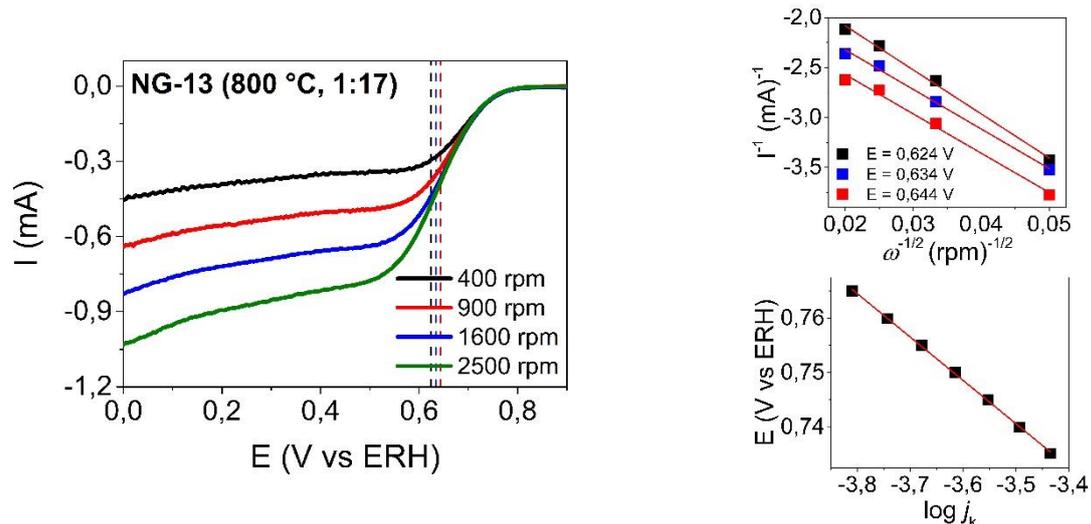


Figura 24. Curvas de RRO registradas com cada eletrocatalisador a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  em solução aquosa de KOH 0,1 M saturada com  $\text{O}_2$ , e respectivos gráficos de Koutecký-Levich (canto superior direito) e diagramas de Tafel (canto inferior direito).

Os valores de  $E_{\text{início}}$  e de  $E_{1/2}$  da RRO variaram, em média, de 0,727 a 0,800 V vs ERH, e de 0,623 a 0,689 V vs ERH, respectivamente (TABELA 10). Em geral, não foi formado um platô de densidade de corrente nos sobrepotenciais mais elevados das curvas da Figura 24, um indicativo de limitação da atividade eletrocatalítica (SHIN et al., 2015). De fato, o valor médio de  $j_d$  variou de  $-2,81$  a  $-3,72 \text{ mA cm}^{-2}$  (TABELA 10), e este valor máximo não está dentro do limite de  $\pm 10\%$  da  $j_d$  teórica calculada através da Equação 10 para  $n = 4$ , a saber,  $-5,712 \text{ mA cm}^{-2}$ . O valor médio estimado de  $n$  variou de 2,5 a 4,0 (TABELA 10), apontando para uma variação na seletividade da RRO dependente das condições de dopagem por tratamento térmico do eletrocatalisador N-grafeno.

O valor de  $n = 3$  pode ser considerado um indicativo de que o eletrocatalisador promove as vias de redução parcial e completa do oxigênio simultaneamente, com possível formação das espécies  $\text{HOO}^-$  e  $\text{OH}^-$ . Esse processo de redução combinado de 2 e 4 elétrons também foi reportado em outros trabalhos de eletrocatalisadores carbonáceos dopados com nitrogênio (LAI et al., 2012; LU et al., 2013; MIAO et al., 2017; RAMIREZ-BARRIA et al., 2019; CARDOSO et al., 2020). Kim et al. (2020) reportaram esse valor para um eletrocatalisador N-óxido de grafeno reduzido preparado por tratamento térmico, e concluíram que as vias de redução parcial e completa do oxigênio eram completamente independentes uma das outras, sugerindo que mais de um tipo de sítio ou estrutura eram ativos na RRO (KIM et al., 2020).

Tabela 10. Valores médios e respectivos desvios médios absolutos dos parâmetros eletrocatalíticos obtidos a partir dos ensaios de RRO em triplicata do PCC.

Ensaio	$E_{\text{início}}$ (V vs ERH)	$E_{1/2}$	$j_d$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$n$	$j_k @ E_{1/2}$ (mA mg <sup>-1</sup> )	$b$ (mV dec <sup>-1</sup> )
NG-1	0,727 ±0,006	0,623 ±0,006	-2,96 ±0,11	2,4 ±0,2	-2,15 ±0,13	72,57 ±1,72
NG-2	0,800 ±0,009	0,677 ±0,009	-3,67 ±0,08	3,9 ±0,1	-2,68 ±0,33	81,23 ±1,30
NG-3	0,762 ±0,008	0,648 ±0,006	-3,03 ±0,13	2,9 ±0,1	-2,23 ±0,26	76,63 ±2,69
NG-4	0,795 ±0,009	0,686 ±0,006	-3,34 ±0,14	3,7 ±0,3	-3,55 ±0,50	76,75 ±1,40
NG-5	0,772 ±0,005	0,664 ±0,008	-2,81 ±0,14	2,6 ±0,2	-3,19 ±0,11	76,38 ±5,59
NG-6	0,777 ±0,013	0,655 ±0,014	-3,40 ±0,13	3,2 ±0,2	-3,80 ±0,08	81,54 ±2,52
NG-7	0,766 ±0,005	0,640 ±0,016	-3,56 ±0,18	3,3 ±0,3	-3,87 ±0,50	78,35 ±4,44
NG-8	0,762 ±0,030	0,646 ±0,034	-3,03 ±0,26	2,7 ±0,8	-3,47 ±0,59	81,11 ±5,60
NG-9	0,778 ±0,004	0,666 ±0,008	-3,72 ±0,12	4,0 ±0,2	-3,22 ±0,34	73,17 ±1,35
NG-10	0,748 ±0,009	0,629 ±0,014	-3,39 ±0,17	2,8 ±0,4	-4,03 ±0,39	75,65 ±4,43
NG-11	0,798 ±0,004	0,689 ±0,005	-3,24 ±0,14	4,0 ±0,2	-4,01 ±1,07	75,43 ±3,23
NG-12	0,773 ±0,007	0,653 ±0,008	-3,39 ±0,11	3,0 ±0,4	-4,85 ±0,80	78,10 ±5,37
NG-13	0,780 ±0,011	0,665 ±0,009	-3,38 ±0,15	3,3 ±0,1	-4,03 ±0,81	76,84 ±2,77

Os diagramas de Tafel dos eletrocatalisadores apresentaram uma única região linear (FIGURA 24), cujo valor médio de  $b$  variou de 72,57 a 81,54 mV déc<sup>-1</sup>. Esses valores estão próximos do derivado teoricamente, 60 mV déc<sup>-1</sup>, uma indicação de que a edv possivelmente seria a etapa química da reação das moléculas de oxigênio adsorvidas com moléculas de H<sub>2</sub>O para formar íons OH<sup>-</sup> (SHINAGAWA; GARCIA-ESPARZA; TAKANABE, 2015).

As curvas de RRO a 1600 rpm obtidas com cada eletrocatalisador foram reproduzidas na Figura 25 para sua comparação direta, e a curva registrada com o NG-6 foi escolhida para representar os que foram preparados no ponto central. Nenhum dos eletrocatalisadores apresentou atividade comparável à do eletrocatalisador comercial Pt/C com 20% do metal em massa (FIGURA 25).

No entanto, houve um aumento gradual do valor de  $E_{1/2}$  desde as curvas obtidas com os eletrocatalisadores que foram preparados em temperaturas mais baixas (NG-1, com atividade semelhante à do G, NG-3 e NG-10), seguidas pelas dos eletrocatalisadores preparados em temperaturas intermediárias (NG-6, NG-12, NG-13), até as dos que foram preparados em temperaturas mais elevadas (NG-2, NG-4 e NG-11). Este mesmo padrão foi observado para o  $E_{\text{início}}$  e evidenciou a dependência da atividade do eletrocatalisador em relação às condições de dopagem.

A influência dos fatores proporção dos precursores e temperatura do tratamento térmico foi melhor averiguada ao analisar a atividade dos eletrocatalisadores preparados de acordo com a parte fatorial e estrela do PCC separadamente. Para os eletrocatalisadores preparados na parte fatorial (FIGURA 26), quando a temperatura foi mantida em seu nível mais baixo, uma resposta eletrocatalítica melhor foi obtida quando o nível mais alto de proporção dos precursores foi utilizado (NG-1 e NG-3). Já quando a temperatura foi mantida em seu nível mais alto, o efeito da proporção dos precursores pareceu não ser significativo (NG-2 e NG-4).

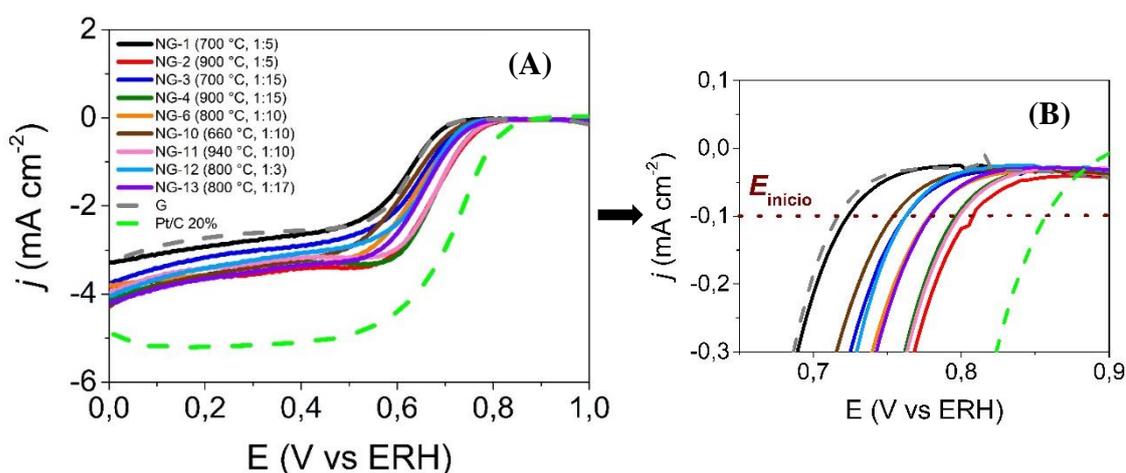


Figura 25. (A) Curvas de RRO registradas para os eletrocatalisadores NG e Pt/C 20% (carga mássica de 30,55  $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ ) a 10  $\text{mV s}^{-1}$  e 1600 rpm em solução aquosa de KOH 0,1 M saturada com  $\text{O}_2$ , e (B) ampliação das curvas na região do  $E_{início}$  da RRO.

Para os eletrocatalisadores preparados na parte estrela do PCC (FIGURA 27), quando a proporção dos precursores foi mantida fixa, o aumento da temperatura resultou em uma resposta eletrocatalítica melhor na RRO (NG-10 e NG-11). Já quando a temperatura foi mantida fixa, uma resposta eletrocatalítica melhor foi obtida quando a proporção dos precursores foi mantida no nível mais alto.

Portanto, os testes de RRO parecem indicar que níveis mais altos dos fatores temperatura e proporção dos precursores são benéficos à atividade eletrocatalítica do N-grafeno preparado por tratamento térmico, sendo o efeito do primeiro aparentemente maior que o do segundo. Para avaliar melhor essas constatações, um modelo empírico quadrático foi proposto para descrever o efeito dos fatores sobre a resposta no sistema experimental delimitado pelo PCC utilizado nesta investigação.

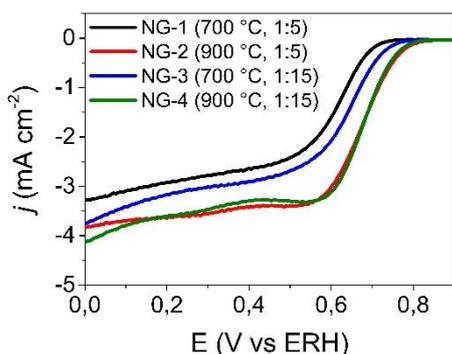


Figura 26. Curvas de RRO registradas para os eletrocatalisadores da parte fatorial do PCC a 10  $\text{mV s}^{-1}$  e 1600 rpm em solução aquosa de KOH 0,1 M saturada com  $\text{O}_2$ .

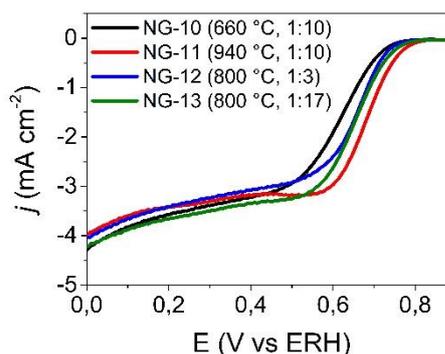


Figura 27. Curvas de RRO registradas para os eletrocatalisadores da parte estrela do PCC a 10  $\text{mV s}^{-1}$  e 1600 rpm em solução aquosa de KOH 0,1 M saturada com  $\text{O}_2$ .

### 5.5 Ajuste de modelos empíricos às respostas do planejamento composto central

Um modelo empírico quadrático foi ajustado aos dados da Tabela 11 por meio da matriz de coeficientes de contraste expressa na Tabela 2. Seus coeficientes foram calculados pelo método dos mínimos quadrados de acordo com as Equações 30 a 33, e a  $\text{SQ}_{\text{ep}}$ , a partir das cinco réplicas realizadas no ponto central (NG-5 a NG-9), resultando em uma estimativa com quatro graus de liberdade.

Tabela 11. Matriz do planejamento composto central com as respostas obtidas de  $n$ .

Ensaio	Temperatura ( $x_1$ )		Proporção dos precursores ( $x_2$ )		$n$
	Real (°C)	Codificada	Real (grafeno:ureia)	Codificada	
NG-1	700	-1	1:5	-1	2,4
NG-2	900	1	1:5	-1	3,9
NG-3	700	-1	1:15	1	2,9
NG-4	900	1	1:15	1	3,7
NG-5	800	0	1:10	0	2,6
NG-6	800	0	1:10	0	3,3
NG-7	800	0	1:10	0	3,3
NG-8	800	0	1:10	0	2,7
NG-9	800	0	1:10	0	4,0
NG-10	660	-1,414	1:10	0	2,8
NG-11	940	1,414	1:10	0	4,0
NG-12	800	0	1:3	-1,414	3,0
NG-13	800	0	1:17	1,414	3,3

Os valores experimentais e os valores previstos por esse modelo para a resposta  $n$  são comparados na Figura 28. Os símbolos (+) azuis e vermelhos mostram o valor previsto quando os coeficientes foram subtraídos e somados ao intervalo de confiança, respectivamente, revelando a faixa de valores previstos para um dado experimento (PEREIRA; PEREIRA-FILHO, 2018).

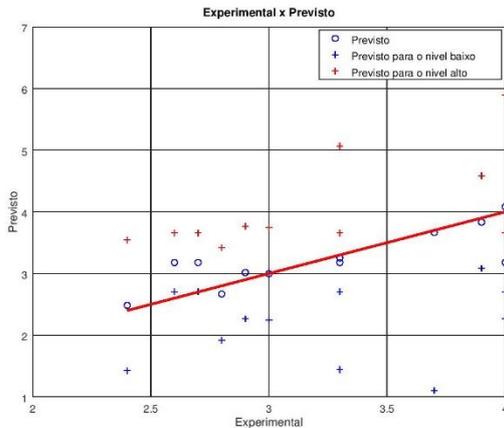


Figura 28. Comparação da previsão do modelo quadrático ( $v = 4$ ) com as respostas experimentais.

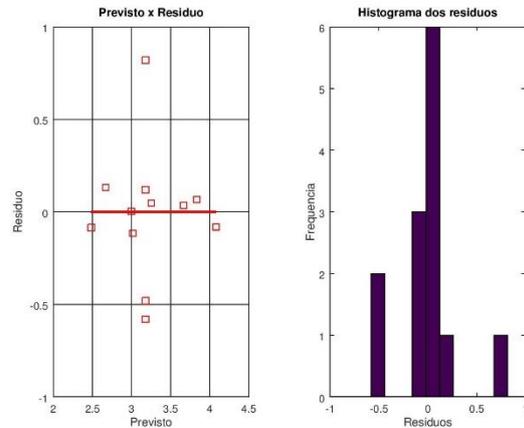


Figura 29. Resíduos deixados pelo modelo quadrático ( $v = 4$ ) e seu histograma dos resíduos.

A maior parte dos resíduos está dispersa aleatoriamente em valores baixos e próximos a zero, uma indicação preliminar de que o modelo está bem ajustado (FIGURA 29), no entanto, seus coeficientes de correlação devem ter sua significância estatística avaliada pela ANOVA (TABELA 12). Para este modelo quadrático, a  $MQ_R$  foi apenas cerca de duas vezes maior que a  $MQ_r$ , o que foi refletido no valor baixo de  $R^2$ , 63,151%. Em relação aos desvios atribuídos aos resíduos,  $MQ_{ep}$  foi maior que  $MQ_{faj}$ . O valor elevado de  $MQ_{ep}$ , estimado a partir das 5 réplicas no ponto central, resultou no baixo valor de  $R^2_{máx}$ , 64,611%.

Para avaliar os coeficientes de correlação do modelo, um teste F foi aplicado à razão  $MQ_R/MQ_r$ , a qual representa a variância do modelo (PEREIRA; PEREIRA-FILHO, 2018).  $MQ_R/MQ_r = F$  calculado = 2,39927 e  $F_{5,7}$  tabelado com 95% de confiança = 3,97. Logo,  $F$  calculado/ $F$  tabelado = 0,60. Idealmente, essa razão teria que ser superior a 10 para afirmar que o modelo tem adequada condição estatística e pode ser utilizado para realizar previsões (PEREIRA; PEREIRA-FILHO, 2018). Portanto, esse modelo de ajuste quadrático deve ser avaliado com cautela.

Tabela 12. ANOVA\* para o ajuste do modelo quadrático ( $v = 4$ ) ao PCC.

Fonte de variação	SQ	$\nu$	MQ	F calculado
Regressão	2,26274	5	0,45255	2,39927
Resíduos	1,32033	7	0,18862	
Falta de ajuste	0,05233	3	0,01744	
Erro puro	1,26800	4	0,31700	0,05503
<b>Total</b>	<b>3,58308</b>	<b>12</b>	<b>0,29859</b>	
% variação explicada ( $R^2$ )			63,151	
% máx. de variação explicável ( $R^2_{\text{máx}}$ )			64,611	

\*Parâmetros para a ANOVA:  $n^\circ$  de coeficientes ( $p$ ) = 6,  $n^\circ$  de ensaios ( $n_t$ ) = 13,  $n^\circ$  de níveis ( $m$ ) = 9, nível de significância ( $\alpha$ ) = 0,05

Para avaliar os resíduos, foi aplicado um teste F à razão  $MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}}$ .  $MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}} = F$  calculado = 0,05503 e  $F_{3,4}$  tabelado com 95% de confiança = 6,59.  $F$  calculado/ $F$  tabelado = 0,0084. Como  $F$  calculado <  $F$  tabelado, o modelo está bem ajustado e a  $MQ_r$  descreve a variância dos coeficientes.

A significância estatística dos coeficientes foi avaliada através da análise dos seus respectivos intervalos de confiança, os quais foram calculados a partir da  $SQ_r$  ( $\nu = 7$ ), uma vez que o modelo não apresentou falta de ajuste (PEREIRA; PEREIRA-FILHO, 2018). No nível de confiança de 95% ( $\alpha = 0,05$ ), somente o coeficiente linear  $b_1$  foi estatisticamente significativo, pois seu intervalo de confiança não englobou o valor zero (TABELA 13) e, por isso, o modelo precisa ser recalculado na ausência de  $b_2$ , dos coeficientes quadráticos  $b_{11}$  e  $b_{22}$  e do coeficiente de interação  $b_{12}$  (PEREIRA; PEREIRA-FILHO, 2018).

No entanto, a partir dos ensaios realizados no ponto central (TABELA 11), nota-se que o valor médio de  $n$  é aproximadamente igual a 3, exceto para o NG-9, para o qual  $n$  é igual a 4. Este ensaio possivelmente está causando uma distorção nos dados, aumentando o erro puro associado ao modelo e diminuindo a porcentagem máxima de variação explicável pelo mesmo ( $R^2_{\text{máx}}$ ).

Por conta disso, um novo modelo quadrático foi calculado com os dados da Tabela 11 sem considerar o NG-9 e, portanto, sua  $SQ_{\text{ep}}$  foi estimada com três graus de liberdade. Em relação às repostas previstas e as observadas experimentalmente (FIGURA

30), os resíduos deixados pelo novo modelo estão dispersos aleatoriamente em valores ainda mais baixos e próximos de zero (FIGURA 31), se comparados ao modelo anterior (FIGURA 29).

Tabela 13. Coeficientes estimados para a equação do modelo quadrático ( $\nu = 4$ ) ajustado ao PCC,  $\alpha = 0,05$  e intervalo de confiança calculado com a  $SQ_r$ .

Coeficientes (Coef)		Intervalo de confiança (IC)	Coef - IC	Coef + IC
$b_0$	3,180006	0,475252	2,704754	3,655258
$b_1$	0,499968	0,375748	0,123927	0,875424
$b_2$	0,090539	0,375748	-0,285209	0,466287
$b_{11}$	0,097519	0,403002	-0,305483	0,500521
$b_{22}$	-0,027519	0,403002	-0,430520	0,375483
$b_{12}$	-0,175000	0,531348	-0,706348	0,356348

A significância estatística dos coeficientes de correlação foi avaliada pela ANOVA (TABELA 14). Para o novo modelo quadrático,  $MQ_R$  passou a ser cerca de 6 vezes maior que a  $MQ_r$ , e por conta disso o valor de  $R^2$  passou de 63,151% para 83,618%, um indicativo de boa regressão. Uma vez que a  $MQ_{ep}$  foi maior que a  $MQ_{faj}$ , a maior parte dos resíduos observados pode ser associada ao erro puro, uma indicação de que o modelo está bem ajustado. A diminuição do valor de  $MQ_{ep}$  após a exclusão da resposta do NG-9 também resultou no aumento do valor de  $R^2_{m\acute{a}x}$  de 64,611% a 85,405%.

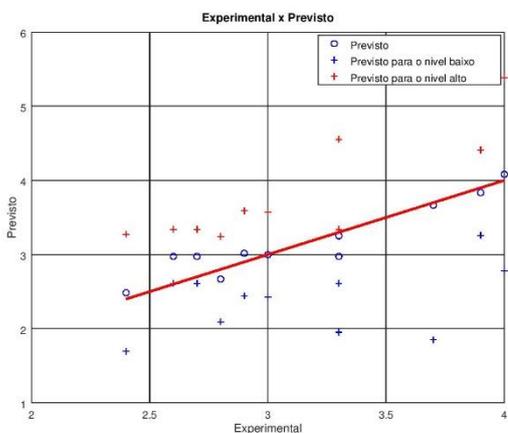


Figura 30. Comparação da previsão do modelo quadrático ( $\nu = 3$ ) com as respostas experimentais.

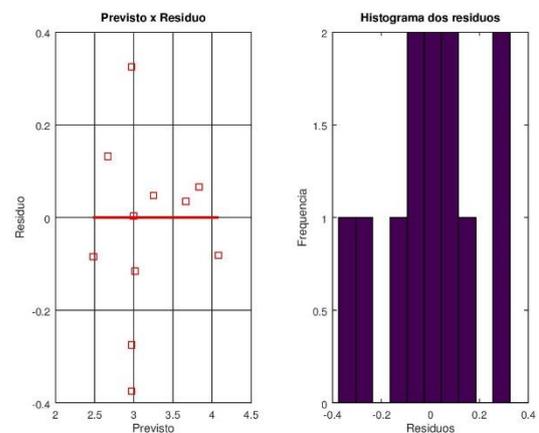


Figura 31. Resíduos deixados pelo modelo quadrático ( $\nu = 3$ ) e seu histograma dos resíduos.

Tabela 14. ANOVA\* para o ajuste do modelo quadrático ( $v = 3$ ) ao PCC.

Fonte de variação	SQ	$v$	MQ	F calculado
Regressão	2,44932	5	0,48986	6,12527
Resíduos	0,47985	6	0,07997	
Falta de ajuste	0,05235	3	0,01745	
Erro puro	0,42750	3	0,14250	0,12245
<b>Total</b>	<b>2,92917</b>	<b>11</b>	<b>0,26629</b>	
% variação explicada ( $R^2$ )			83,618	
% máx. de variação explicável ( $R^2_{\text{máx}}$ )			85,405	

\*Parâmetros para a ANOVA:  $n^\circ$  de coeficientes ( $p$ ) = 6,  $n^\circ$  de respostas ( $n_i$ ) = 12,  $n^\circ$  de níveis ( $m$ ) = 9, nível de significância ( $\alpha$ ) = 0,05

Um teste F foi aplicado à razão  $MQ_R/MQ_F$  para avaliar os coeficientes de correlação do modelo.  $MQ_R/MQ_F = F$  calculado = 6,12527 e  $F_{5,6}$  tabelado com 95% de confiança = 4,39. Logo,  $F$  calculado/ $F$  tabelado = 1,40. Como essa razão não foi superior a 10, este modelo deve ser avaliado com cautela. Na avaliação dos resíduos foi aplicado um teste F à razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$ . A razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep} = F$  calculado = 0,12245 e  $F_{3,3}$  tabelado com 95% de confiança = 9,28.  $F$  calculado/ $F$  tabelado = 0,013. Uma vez que  $F$  calculado <  $F$  tabelado, o modelo está bem ajustado e a  $MQ_R$  descreve a variância dos coeficientes.

Para avaliar a significância estatística dos coeficientes, seus respectivos intervalos de confiança foram calculados a partir da  $SQ_R$  ( $v = 6$ ) e avaliados (TABELA 15). No nível de confiança de 95% ( $\alpha = 0,05$ ), novamente, somente o coeficiente linear  $b_1$  foi estatisticamente significativo, e por conta disso, o modelo precisa ser recalculado na ausência dos coeficientes  $b_2$ ,  $b_{11}$ ,  $b_{22}$  e  $b_{12}$ .

O valor positivo do coeficiente  $b_1$  indica que a atividade eletrocatalítica do N-grafeno na RRO é favorecida com o aumento do nível do fator temperatura, conforme os resultados eletroquímicos sugeriram, e não há efeito de interação entre os fatores temperatura e proporção dos precursores, seja de antagonismo ou sinergismo, uma vez que o coeficiente  $b_{12}$  não foi significativo. E ao contrário do sugerido pelos resultados eletroquímicos, o fator proporção dos precursores em massa não foi significativo, do ponto de vista estatístico, sobre a seletividade da RRO eletrocatalisada pelo N-grafeno dentro do domínio experimental investigado.

Tabela 15. Coeficientes estimados para a equação do modelo quadrático ( $\nu = 3$ ) ajustado ao PCC,  $\alpha = 0,05$  e intervalo de confiança calculado com a  $SQ_r$ .

	Coeficientes (Coef)	Intervalo de confiança (IC)	Coef - IC	Coef + IC
$b_0$	2,975008	0,363479	2,611528	3,338487
$b_1$	0,499675	0,257038	0,242637	0,756714
$b_2$	0,090539	0,257038	-0,166499	0,347577
$b_{11}$	0,200034	0,287416	-0,087382	0,487450
$b_{22}$	0,074996	0,287516	-0,212420	0,362413
$b_{12}$	-0,175000	0,363479	-0,538479	0,188479

Portanto, um modelo de ajuste linear foi calculado para os ensaios da Tabela 11, exceto o NG-9. Como para o sistema experimental em questão apenas o fator temperatura é estatisticamente significativo, novas réplicas no ponto central ( $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) foram formadas, a saber, NG-12 e NG-13. Por isso, a  $SQ_{ep}$  foi calculada com cinco graus de liberdade. As respostas previstas e as obtidas experimentalmente estão próximas à reta do modelo ajustado (FIGURA 32), e os resíduos deixados por ele, dispersos em valores próximos a zero e com maior variação em torno da resposta prevista pelo modelo de  $n = 3$  (FIGURA 33).

O desvio de uma distribuição normal dos resíduos no histograma (FIGURA 33) indica que possivelmente algum fator que afeta a resposta  $n$  não está sendo levado em consideração no modelo (OTTO, 2017). Esse fator pode estar relacionado ao processo da dopagem por tratamento térmico para preparação do eletrocatalisador (como o tempo de permanência e a taxa de aquecimento, os quais foram mantidos fixos nesta investigação) ou à etapa de caracterização eletroquímica para determinação da resposta  $n$  (como a composição da tinta eletrocatalítica, a carga mássica de eletrocatalisador no disco ou a velocidade de rotação do EDR durante a RAD, por exemplo).

Para avaliar a significância estatística do modelo linear foi utilizada novamente a ANOVA (TABELA 16). A maior parte da variação das respostas em torno da média foi descrita pela equação do modelo e não atribuída aos seus resíduos, uma vez que  $MQ_R$  foi maior que  $MQ_r$ . Dentre a parcela atribuída aos resíduos, a maior parte foi causada pelo erro puro do que pela falta de ajuste do modelo, uma vez que  $MQ_{ep}$  foi maior que  $MQ_{faj}$ .

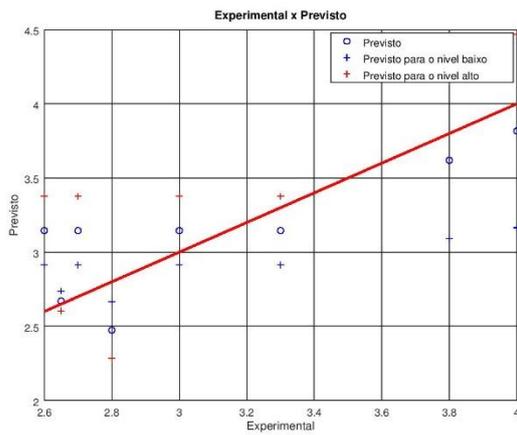


Figura 32. Comparação da previsão do modelo linear ( $v = 5$ ) com as respostas experimentais.

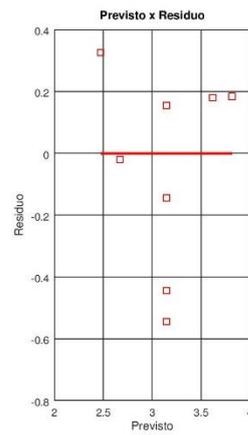


Figura 33. Resíduos deixados pelo modelo linear ( $v = 5$ ) e seu histograma dos resíduos.

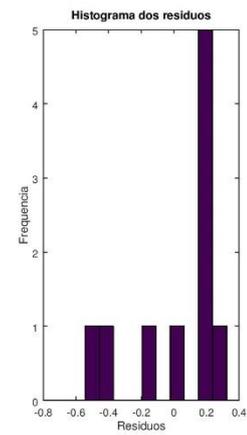


Tabela 16. ANOVA\* para o ajuste do modelo linear ( $v = 5$ ) ao PCC.

Fonte de variação	SQ	$v$	MQ	F calculado
Regressão	1,35098	1	1,35098	14,19723
Resíduos	0,76127	8	0,09516	
Falta de ajuste	0,24793	3	0,08264	
Erro puro	0,51333	5	0,10267	0,80498
<b>Total</b>	<b>2,11225</b>	<b>9</b>	<b>0,23469</b>	
% variação explicada ( $R^2$ )			63,959	
% máx. de variação explicável ( $R^2_{máx}$ )			75,697	

\*Parâmetros para a ANOVA:  $n^\circ$  de coeficientes ( $p$ ) = 2,  $n^\circ$  de respostas ( $n_i$ ) = 12,  $n^\circ$  de níveis ( $m$ ) = 5, nível de significância ( $\alpha$ ) = 0,05

Os coeficientes de correlação do modelo linear foram avaliados através da aplicação do teste F à razão  $MQ_R/MQ_r$ .  $MQ_R/MQ_r = F$  calculado = 14,19723 e  $F_{1,8}$  tabelado com 95% de confiança = 5,32, logo,  $F$  calculado/ $F$  tabelado = 2,67. O valor dessa razão foi superior aos obtidos para os modelos quadráticos calculados com quatro e três graus de liberdade (0,60 e 1,40, respectivamente), provavelmente porque os coeficientes não significativos foram excluídos do cálculo. No entanto, permaneceu inferior a 10, e por isso esse modelo linear também deve ser avaliado com cautela.

Na avaliação dos resíduos, um teste F foi aplicado à razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$ .  $MQ_{faj}/MQ_{ep} = F$  calculado = 0,80498 e  $F_{3,5}$  tabelado com 95% de confiança = 5,41, e  $F$  calculado/ $F$  tabelado = 0,14879. Como  $F$  calculado <  $F$  tabelado, o modelo pode ser considerado bem ajustado e a  $MQ_r$  descreve a variância dos coeficientes. Estes coeficientes foram avaliados através da análise dos seus respectivos intervalos de confiança, calculados a partir da  $SQ_r$  ( $\nu = 8$ ) (TABELA 17). No nível de confiança de 95% ( $\alpha = 0,05$ ), o coeficiente linear  $b_1$  permaneceu estatisticamente significativo (TABELA 17).

Tabela 17. Coeficientes estimados para a equação do modelo linear ( $\nu = 5$ ) ajustado ao PCC,  $\alpha = 0,05$  e intervalo de confiança calculado com a  $SQ_r$ .

Coeficientes (Coef)		Intervalo de confiança (IC)	Coef - IC	Coef + IC
$b_0$	3,14500	0,22495	2,92005	3,36995
$b_1$	0,47456	0,29044	0,18413	0,76500

O valor positivo de  $b_1$  indica que a seletividade da RRO eletrocatalisada em meio básico por N-grafeno, dentro do sistema experimental delimitado pelo PCC (TABELA 11), é favorecida com o aumento da temperatura de dopagem por tratamento térmico. O modelo empírico que descreve esse sistema é representado pela Equação 53.

$$y_{prev} = 3,14500 + 0,47456x_1 \quad (53)$$

Para identificar o nível do fator temperatura no qual é obtida a resposta máxima de  $n$ , de acordo com o modelo expresso pela Equação 53, foi utilizada a ferramenta *Solver* do software *Excel* da *Microsoft*. O método *LP Simplex* foi utilizado, já que se trata de um problema linear, e os níveis mínimos e máximos estabelecidos para o fator foram -1,414 e 1,414, os limites do domínio experimental do PCC (TABELA 11). A melhor condição de trabalho para obtenção da resposta máxima prevista é  $T = 940$  °C (TABELA 18), a mesma na qual foi preparado o NG-11.

Tabela 18. Melhor condição de trabalho identificada para o modelo linear representado pela Equação 53.

Método de resolução	Fator: Temperatura		Resposta prevista
	Real (°C)	Codificada	$n$
<i>LP Simplex</i> ( <i>Microsoft Excel</i> )	940	1,414	3,8

## 5.6 Validação do modelo empírico

A resposta de  $n$  prevista para o modelo em  $T = 940\text{ °C}$  (TABELA 18), 3,8, foi um pouco inferior à resposta obtida experimentalmente para o NG-11, 4,0 (TABELA 11), ainda que ambas indiquem seletividade pela via de redução do oxigênio envolvendo 4 elétrons. Essa diferença pode estar relacionada ao valor baixo da variação explicada pelo modelo linear,  $R^2 = 63,059\%$ . No entanto, o valor observado experimentalmente está dentro de uma margem de 10% do valor estimado pelo modelo.

Possivelmente, um modelo com melhor ajuste poderia ser obtido ao expandir o domínio experimental do planejamento com níveis igualmente espaçados do fator temperatura. Deve-se ressaltar, ainda, que a atividade eletrocatalítica do NG-11 na RRO foi muito parecida à obtida para o NG-2 e o NG-4 (TABELA 10 e FIGURA 25), uma indicação de que o aumento da temperatura de tratamento térmico a partir de  $900\text{ °C}$  favorece a seletividade da RRO eletrocatalisada pelo N-grafeno pela via de redução com 4 elétrons.

O NG-11 apresentou um perfil voltamétrico semi-retangular de natureza capacitiva, o qual é típico de materiais à base de grafeno (YOUN et al., 2015) (FIGURA 34). Esse mesmo tipo de perfil também foi observado para o grafeno puro (G) e o grafeno puro tratado termicamente a  $940\text{ °C}$  (tG  $940\text{ °C}$ ) como um branco do processo de dopagem do NG-11. Já o perfil observado para o eletrocatalisador comercial Pt/C com 20% de carga metálica apresentou os picos característicos associados às regiões de potencial da dessorção/adsorção de hidrogênio ( $0 - 0,4\text{ V vs ERH}$ ), da dupla camada elétrica ( $0,4 - 0,65\text{ V vs ERH}$ ) e da formação de óxidos ( $0,65 - 1,0\text{ V vs ERH}$ ).

O NG-11 apresentou atividade na RRO superior à do G e do tG  $940\text{ °C}$ , ainda que inferior ao do Pt/C (FIGURA 35) e, portanto, esse aumento da atividade eletrocatalítica pode ser atribuído à incorporação dos átomos de nitrogênio na estrutura do NG-11, e não somente ao aquecimento em temperatura elevada. Ainda assim, o processo de aquecimento por si só favoreceu a atividade eletrocatalítica do grafeno na RRO, uma vez que os valores de  $E_{\text{início}}$ ,  $E_{1/2}$  e  $j_d$  observados para o tG  $940\text{ °C}$  foram maiores que para o G (FIGURA 35).

Os valores de  $I$  registrados no  $E_{1/2}$  das curvas de RRO desses eletrocatalisadores em  $\omega = 400, 900, 1600$  e  $2500\text{ rpm}$  (FIGURA 36) foram utilizados para gerar seus respectivos gráficos de Koutecký-Levich (FIGURA 37). Os valores estimados de  $n$  para cada um deles, os quais foram incluídos na legenda da Figura 37, revelam que houve mudança na seletividade da RRO eletrocatalisada.

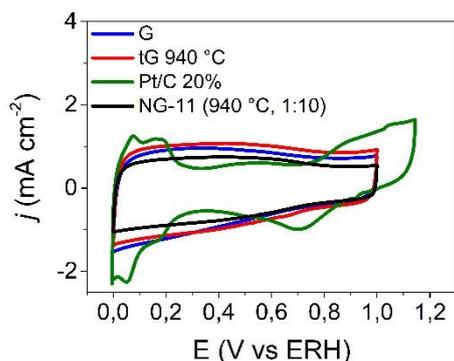


Figura 34. Voltamogramas cíclicos registrados para o G, o tG 940 °C, o NG-11 e o Pt/C 20% (carga mássica de  $30,55 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ ) a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  em solução aquosa de KOH 0,1 M saturada com  $\text{N}_2$ .

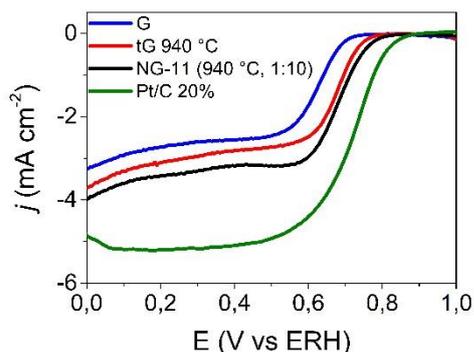


Figura 35. Curvas de RRO registradas para o G, o tG 940 °C, o NG-11 e o Pt/C 20% (carga mássica de  $30,55 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ ) a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  e 1600 rpm em solução aquosa de KOH 0,1 M saturada com  $\text{O}_2$ .

A RRO eletrocatalisada pelo G exibiu seletividade pela via de redução envolvendo 2 elétrons, no entanto, após seu tratamento térmico a 940 °C, possivelmente passou a exibir seletividade por ambas as vias de redução envolvendo 2 e 4 elétrons, resultando em  $n = 3$ . Já o tratamento térmico a 940 °C na presença de ureia para produzir o NG-11 favoreceu a seletividade da RRO pela via de redução com 4 elétrons, semelhantemente ao Pt/C (FIGURA 37).

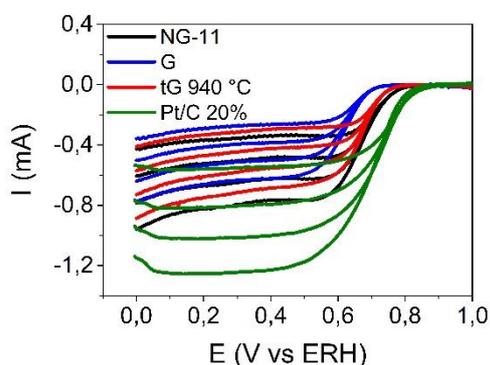


Figura 36. Curvas de RRO para o G, tG 940 °C, NG-11 e Pt/C 20% (carga mássica de  $30,55 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ ) a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  em solução aquosa de KOH 0,1 M saturada com  $\text{O}_2$  e em  $\omega = 400, 900, 1600$  e  $2500 \text{ rpm}$  (ordem crescente de corrente).

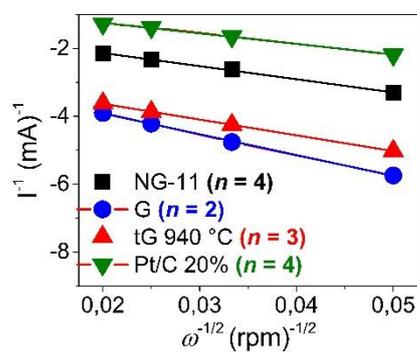


Figura 37. Gráficos de Koutecký-Levich com ajuste linear do G, do tG 940 °C, do NG-11 e do Pt/C 20% (carga mássica de  $30,55 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ ), construídos com os valores de corrente no  $E_{1/2}$  em cada  $\omega$  das curvas de RRO da Figura 36.

O valor de  $n = 4,0$ , estimado para o NG-11 no  $E_{1/2}$ , é comparável aos melhores valores de  $n$  reportados na literatura para a RRO eletrocatalisada em meio básico por N-

carbonos preparados por tratamento térmico (SOO et al., 2016; QIN et al., 2017; HASSANI et al., 2018; LEMES et al., 2019; KIM et al., 2020; TIAN et al., 2020; WU et al., 2020) (TABELA 19).

Finalmente, o planejamento experimental aponta apenas os fatores com efeitos significativos sobre a resposta monitorada, e não as causas intrínsecas que levam às tendências observadas (OMINDE et al., 2008). Para explorar essa questão, alguns dos eletrocatalisadores foram caracterizados para que fosse avaliado o efeito da mudança de nível dos fatores sobre o aspecto morfológico e a composição química do N-grafeno.

Tabela 19. Valores de  $n$  reportados para a RRO electrocatalisada em KOH 0,1 M por N-carbonos preparados por meio de tratamento térmico.

Referência	Eletrocatalisador	Precursor de carbono	Precursor de nitrogênio	Proporção em massa dos precursores C:N	Temperatura (°C)	$n$
Este trabalho	N-grafeno	Grafeno	Ureia	1:10	940	4,0 @ 0,655 V vs ERH
Lemes et al. (2019)	N-grafeno	Óxido de grafeno	Ureia	1:10	800	3,66 @ 0,2 V vs ERH
Hassani et al. (2018)	N-grafeno	Grafeno	Acetato de amônio	1:2	900	3,4 - 4,0 @ 0,45 – 0,65 V vs ERH
Soo et al. (2016)	N-óxido de grafeno reduzido	Óxido de grafeno	Melanina	1:1	900	3,74 @ -0,5 V vs Ag/AgCl
			Ureia	1:3	900	3,44 @ -0,5 V vs Ag/AgCl
Qin et al. (2017)	N-grafeno	Acetato de magnésio tetra hidratado	Ureia	1:1,7	1000 + 800	3,75 - 3,88 @ 0,365 V vs ERH
Kim et al. (2020)	N-óxido de grafeno reduzido	Óxido de grafeno	Ureia	1:5	800	4,0 @ 0,1 mA cm <sup>-2</sup> 3,0 @ 1,0 mA cm <sup>-2</sup>
Jiang et al. (2019)	N-nanofolhas de carbono	Ácido cítrico	Cloreto de amônio	1:1	1000	3,92 @ 0,5 V vs ERH
Tian et al. (2020)	N-esferas de grafeno ocas	Óxido de grafeno + 2 g de esferas de poliestireno carregadas positivamente	Melanina	1:30	420 + 750	3,86 – 3,96 @ 0,25 - 0,8 V vs ERH

## 5.7 Caracterização química e morfológica dos eletrocatalisadores

Para avaliar o efeito do fator proporção em massa dos precursores sobre o teor de nitrogênio no N-grafeno, foi realizada a análise elementar CHN dos eletrocatalisadores NG-9 (T = 800 °C, P = 1:10), NG-13 (T = 800 °C, P = 1:17) e NG-14, o qual foi preparado à parte do PCC, a T = 800 °C e P = 1:5 (TABELA 20). O aumento da quantidade de ureia na mistura reacional, com a temperatura mantida fixa, favoreceu a dopagem do nitrogênio no grafeno.

Tabela 20. Resultados da análise elementar CHN do NG-9, do NG-13 e do NG-14.

Eletrocatalisador	Tratamento térmico		%N	%C
	Temperatura (°C)	Proporção em massa de grafeno:ureia		
NG-14	800	1:5	0,71	83,09
NG-9	800	1:10	1,25	82,96
NG-13	800	1:17	3,07	80,87

Uma vez que o fator proporção dos precursores não foi considerado significativo pela análise estatística, conclui-se que a seletividade da RRO eletrocatalisada em meio básico pelo N-grafeno, dentro do domínio experimental investigado, não está diretamente relacionada ao teor total de nitrogênio dopado. O mesmo foi reportado por Lai et al. (2012).

Yan, Jia e Yao (2018) pontuaram que o mecanismo de catálise da RRO promovido por defeitos fornece uma explicação para esta observação, de acordo com o qual, defeitos em estruturas carbonáceas são os verdadeiros sítios ativos na RRO. A atividade eletrocatalítica é promovida pela alteração da estrutura eletrônica do grafeno induzida pela dopagem, mas como os heteroátomos de nitrogênio não são os sítios ativos da RRO, a melhoria do desempenho eletrocatalítico não está diretamente relacionada ao teor de dopagem destes (YAN; JIA; YAO, 2018).

Já a variação da proporção dos precursores em massa (FIGURAS 38 e 39) e da temperatura de tratamento térmico (FIGURAS 38 e 40) não modificaram significativamente a morfologia do N-grafeno. As imagens de MEV revelaram estruturas esferoidais micrométricas de diferentes tamanhos para os eletrocatalisadores NG-5 (T = 800 °C, P = 1:10), NG-13 (T = 800 °C, P = 1:17) e NG-10 (T = 660 °C, P = 1:10). Notou-se apenas uma sutil diminuição do tamanho médio das partículas com o aumento da temperatura do tratamento térmico (FIGURAS 40 e 38).

No entanto, houve uma clara alteração morfológica no grafeno após a dopagem com nitrogênio (FIGURAS 41 e 42). O tamanho médio das partículas diminuiu, e estas se tornaram

mais esfoliadas e com bordas irregulares mais expostas. Estes aspectos morfológicos podem ter favorecido a atividade electrocatalítica na RRO do N-grafeno em comparação ao grafeno, uma vez que a estrutura mais esfoliada pode ter facilitado o acesso das moléculas de oxigênio aos sítios ativos no N-grafeno (JIANG et al., 2020), e defeitos e extremidades têm sido reportados como sítios ativos na RRO (YAN; JIA; YAO, 2018; ORTIZ-MEDINA et al., 2019).

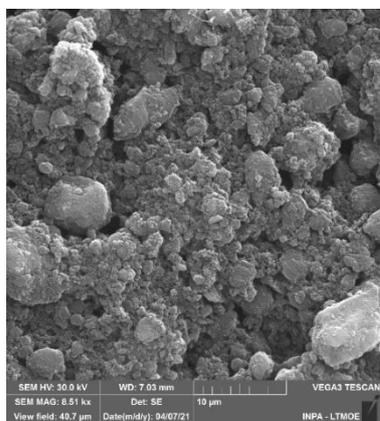


Figura 388. Imagem de MEV do NG-5 (T = 800 °C, P = 1:10) na escala de 10 µm.

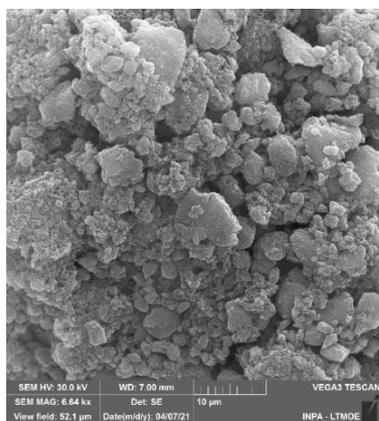


Figura 39. Imagem de MEV do NG-13 (T = 800 °C, P = 1:17) na escala de 10 µm.

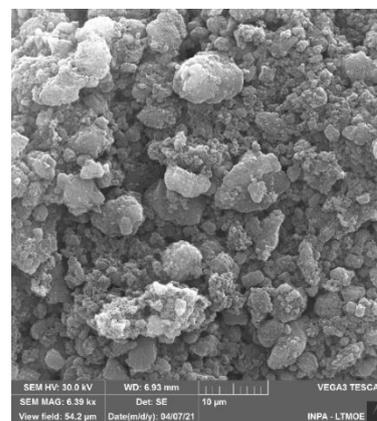


Figura 40. Imagem de MEV do NG-10 (T = 660 °C, P = 1:10) na escala de 10 µm.

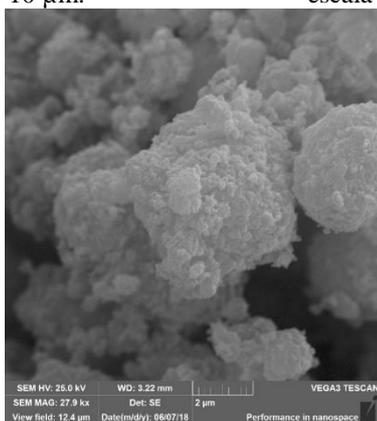


Figura 41. Imagem de MEV do grafeno na escala de 2 µm.

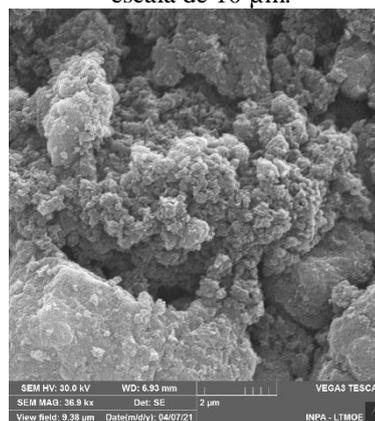


Figura 42. Imagem de MEV do NG-10 (T = 660 °C, P = 1:10) na escala de 2 µm.

Portanto, não há indicativos de que o teor total de nitrogênio dopado e a morfologia do N-grafeno sejam as causas intrínsecas por trás da dependência da seletividade da RRO electrocatalisada à temperatura da dopagem do grafeno com nitrogênio por tratamento térmico, dentro do domínio experimental adotado (TABELA 11). Para investigar melhor essa dependência, a composição química dos electrocatalisadores NG-3 (T = 700 °C, P = 1:15) e NG-4 (T = 900 °C, P = 1:15) foi avaliada por meio de XPS (FIGURA 43).

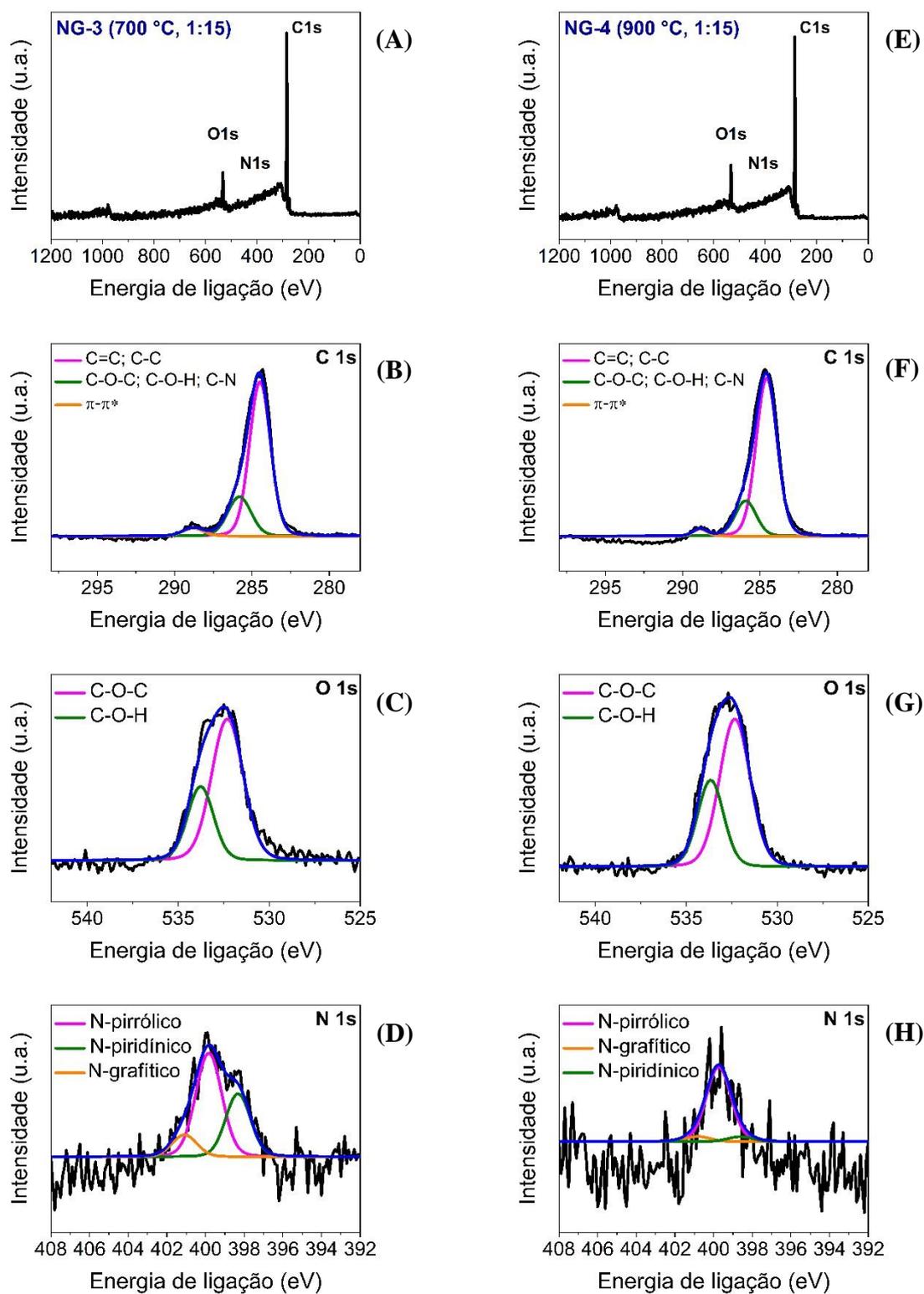


Figura 43. Espectros de XPS de varredura e de alta resolução nas regiões C 1s, O 1s e N 1s dos eletrocatalisadores NG-3 (A, B, C e D) e NG-4 (E, F, G e H).

Nos espectros de XPS de varredura dos eletrocatalisadores (FIGURA 43 A e E) foram observados os picos de O 1s, N 1s e C 1s (TABELA 21). O aumento da temperatura do

tratamento térmico a uma proporção dos precursores constante provocou a diminuição do teor de nitrogênio dopado (TABELA 21), efeito este contrário ao do aumento da proporção dos precursores a uma temperatura constante, conforme observado nos resultados da análise elementar CHN (TABELA 20). Logo, o teor total de nitrogênio dopado de fato não é a causa da melhor atividade eletrocatalítica do NG-4 na RRO ( $n = 3,7$ ), se comparado ao NG-3 ( $n = 2,9$ ).

Conforme apontado por Daems et al. (2014), a dopagem de nitrogênio em materiais carbonáceos atinge um ponto máximo em torno de 650 °C e ocorre em menor extensão em temperaturas mais elevadas, nas quais a formação de ligações C-C e N-N se torna mais favorável que a de ligações C-N (LIU; WEBSTER; CARROLL, 2005; ROLDÁN et al., 2012). Ademais, o aumento da temperatura favorece a dessorção parcial de funcionalidades com menor estabilidade térmica, contribuindo para a diminuição do teor total de nitrogênio dopado (SCARDAMAGLIA et al., 2017).

Tabela 21. Concentrações atômicas elementares estimadas com a área integrada do pico nos espectros de XPS de alta resolução nas regiões C 1s, O 1s e N 1s do NG-3 e do NG-4 na Figura 43 (B - D e F - H, respectivamente).

Eletrocatalisador	Pico	Posição (eV)	FWHM	% at.
NG-3 (T = 700 °C, P = 1:15)	C 1s	284,3	1,9	80,6
	O 1s	532,5	2,9	12,2
	N 1s	399,9	2,3	7,3
NG-4 (T = 900 °C, P = 1:15)	C 1s	284,7	1,9	82,8
	O 1s	532,7	2,8	15,5
	N 1s	399,6	0,3	1,7

Os picos no espectro de XPS de alta resolução nas regiões do C 1s, O 1s e N 1s (FIGURA 43 B-D e F-H) foram ajustados por meio de funções Voigt para avaliar suas diferentes configurações de ligação e respectivas concentrações atômicas no NG-3 e no NG-4 (TABELA 22). Para ambos os eletrocatalisadores foram observados três componentes na região do C 1s (FIGURA 43 B e F), os quais podem ser atribuídos a ligações carbônicas simples e duplas (C-C; C=C) em torno de 284,5 eV (LU et al., 2013; GUSMÃO et al., 2016; AYIANIA et al., 2020; CARDOSO et al., 2020; CHEN; WANG; FANG, 2020), a grupos hidroxila, éter e/ou epóxido e a ligações simples entre carbono e nitrogênio (C-OH; C-O-C, C-N) em torno de 285,9 eV (AYIANIA et al., 2020; CARDOSO et al., 2020; CHEN; WANG; FANG, 2020), e a um pico satélite *shake up*  $\pi-\pi^*$  característico de carbonos  $sp^2$  em torno de 288,7 eV (GUSMÃO et al., 2016; BUNDALESKA et al., 2018).

O pico *shake up*  $\pi$ - $\pi^*$  é um efeito de estado final no qual um elétron é levado a um estado não ocupado pela transmissão de energia de um fotoelétron após sua excitação (RIBEIRO; FRANCISCO; GONÇALVES, 2018). Em ambos os eletrocatalisadores, os átomos de carbono estão predominantemente ligados a outros átomos de carbono através de ligações simples e duplas, e com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o teor de grupos funcionais oxigenados diminuiu (TABELA 22).

Já nos espectros na região do O 1s (FIGURA 43 C e G) foram observados dois componentes, os quais podem ser atribuídos a grupos éter e/ou epóxido (C-O-C) em torno de 532,3 eV (ZHANG et al., 2018a) e a grupos hidroxila (C-OH) em torno de 533,7 eV (ZHANG et al., 2018a; AL-GAASHANI et al., 2019). Em ambos os eletrocatalisadores, os átomos de oxigênio estão predominantemente ligados na configuração C-O-C, cujo teor diminuiu ligeiramente com o aumento da temperatura de tratamento térmico (TABELA 22).

Nos espectros na região do N 1s (FIGURA 43 D e H) foram observados três componentes, os quais podem ser atribuídos às configurações de ligação N-piridínico em torno de 398,5 eV, N-pirrólico em torno de 399,8 eV, e N-grafítico em torno de 400,9 eV (SUSI; PICHLER; AYALA, 2015; ZHANG et al., 2018a; LAZAR; MACH; OTYEPKA, 2019). Em ambos os eletrocatalisadores, a configuração de ligação predominante do nitrogênio foi o N-pirrólico, a qual se tornou ainda mais expressiva quando o N-grafeno foi preparado em uma temperatura de dopagem mais alta (TABELA 22).

Tabela 22. Configurações de ligação e respectivas concentrações atômicas estimadas a partir dos espectros de XPS de alta resolução obtidos para o NG-3 e o NG-4 nas regiões do C 1s, O 1s e N 1s, na Figura 43 (B - D e F - H).

Eletrocatalisador	Pico	Configuração de ligação	Posição (eV)	FWHM	% at.
NG-3 (T = 700 °C; P = 1:15)	C 1s	C=C; C-C	284,5	0,9	77,94
		C-OH; C-O-C; C-N	285,81	1,0	22,06
		$\pi$ - $\pi^*$	288,72	0,9	-
	O 1s	C-O-C	532,3	1,16	70,0
		C-O-H	533,7	0,95	30,0
	N 1s	N-piridínico	398,3	0,85	32,4
		N-pirrólico	399,8	0,9	56,4
		N-grafítico	401,1	0,85	11,2
	NG-4 (T = 900 °C, P = 1:15)	C 1s	C=C; C-C	284,6	0,9
C-OH; C-O-C; C-N			285,9	0,9	18,3
$\pi$ - $\pi^*$			288,7	0,6	-
O 1s		C-O-C	532,3	1,12	66,8
		C-O-H	533,6	0,95	33,2
N 1s		N-piridínico	398,6	0,85	5,9
		N-pirrólico	399,7	0,85	88,1
		N-grafítico	400,8	0,85	6,0

O aumento do teor de N-pirrólico pode ser associado à melhoria da atividade eletrocatalítica do N-grafeno na RRO quando preparado em uma temperatura de dopagem mais alta, uma vez que foi estimado um valor médio de  $n$  maior quando a RRO foi eletrocatalisada pelo NG-4 ( $n = 3,7$ ), se comparado ao NG-3 ( $n = 2,9$ ). Esse efeito positivo do aumento do teor de N-pirrólico pode estar relacionado à sua influência sobre as propriedades eletrônicas do grafeno.

Ambos, N-pirrólico e N-grafítico, contribuem com a banda eletrônica de condução do grafeno e promovem a formação de carga parcial positiva nos átomos de carbono adjacentes, o que diminui a barreira energética para a dissociação do oxigênio (NI; LI; YANG, 2012). Ni, Li e Yang (2012) investigaram por meio de DFT a barreira energética para dissociação da molécula de oxigênio em nanotubos de carbono dopados com nitrogênio, e calcularam que esta é menor quando o nitrogênio é substituído em um defeito Stone-Thrower-Wales (0,49 eV), se comparado à configuração de ligação N-grafítico (0,86 eV). Por conta disso, os autores esperavam que o N-pirrólico exibisse boa atividade eletrocatalítica na RRO, devido ao seu número de coordenação igual a três e por estar em um anel de cinco membros (NI; LI; YANG, 2012).

De fato, alguns trabalhos experimentais têm reportado que um maior teor de N-pirrólico é benéfico à atividade do N-grafeno na eletrocatalise da RRO (UNNI et al., 2012; GUO; CHEN; LUO, 2014; GOPALAKRISHNAN; RAO, 2015; CARDOSO; FORTUNATO; MAIA, 2019). No entanto, é importante ressaltar que outras configurações de ligação podem estar contribuindo para o componente na energia de ligação 399,8 eV além do N-pirrólico, como o N-piridínico hidrogenado e/ou grupos amina (LAZAR; MACH; OTYEPKA, 2019), dois N-grafíticos substituídos em um mesmo anel aromático (ARTYUSHKOVA, 2020) ou um nitrogênio substituído em um dos anéis de cinco membros de um defeito Stone-Thrower-Wales (SCARDAMAGLIA et al., 2017), por exemplo.

Como colocado por Artyushkova (2020), em materiais complexos preparados por rotas térmicas, como o N-grafeno deste trabalho, a ambiguidade na identificação de espécies nitrogenadas na faixa de 400 a 403 eV está relacionada à contribuição significativa do ambiente químico e físico local para a energia de ligação, além da coordenação atômica. Por isso, neste sistema experimental não é possível identificar inequivocamente o componente em 399,8 eV (SCARDAMAGLIA et al., 2017; ARTYUSHKOVA, 2020).

## 5.8 Direcionamento para investigações futuras

Logo, para explorar melhor a relação entre configuração de dopagem e atividade eletrocatalítica na RRO e extrair uma relação de causa e efeito, seria necessário elaborar um planejamento experimental envolvendo essas variáveis em um sistema modelo altamente reprodutível e, idealmente, complementá-lo com modelos computacionais, o que pode ser uma direção de investigação futura. Ademais, a razão  $I_D/I_G$  obtida a partir do espectro Raman de eletrocatalisadores N-grafeno preparados em diferentes condições também pode ser investigada como um dos fatores para avaliar a relação entre densidade de defeitos e atividade eletrocatalítica. Investigações futuras também podem ser direcionadas à melhoria do modelo empírico deste trabalho (Equação 53) através da expansão do domínio experimental, como em um planejamento Doehlerht, por exemplo.

## 6. CONCLUSÃO

Dentro do domínio experimental investigado neste trabalho, o número de transferência eletrônica da RRO eletrocatalisada em meio básico por N-grafeno dependeu positiva e linearmente da temperatura de dopagem deste por tratamento térmico. A proporção em massa dos precursores grafeno e ureia não exerceu efeito estatisticamente significativo sobre essa resposta, assim como não houve efeito de interação entre este fator e a temperatura da dopagem. O N-grafeno preparado na temperatura mais alta, 940 °C, exibiu a melhor atividade na eletrocatalise da RRO. A melhoria da atividade eletrocatalítica com o aumento da temperatura de dopagem não está associada ao teor total de nitrogênio dopado, mas pode estar relacionada ao teor de nitrogênio dopado na configuração N-pirrólico.

O emprego do planejamento experimental como estratégia de investigação permitiu que o máximo de informação eletroquímica fosse extraída das respostas de um número reduzido de experimentos, e a avaliação estatística destas permitiu que conclusões válidas fossem obtidas. Logo, este estudo representa um passo importante na adoção da experimentação multivariada e custo-efetiva na exploração de eletrocatalisadores não metálicos para o cátodo de células a combustível, visando contribuir para sua aplicação comercial em larga escala para a geração de energia elétrica de baixo impacto ambiental.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-GAASHANI, R. et al. XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods. **Ceramics International**, v. 45, n. May, p. 14439–14448, 2019.
- AMBROSI, A. et al. Electrochemistry of Graphene and Related Materials. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 14, p. 7150–7188, 2014.
- ARTYUSHKOVA, K. Misconceptions in interpretation of nitrogen chemistry from x-ray photoelectron spectra. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 38, n. 3, p. 031002, 2020.
- ATKINS, P. W. et al. **Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry**. 5. ed. New York: Oxford University Press, 2010.
- AYIANIA, M. et al. Deconvoluting the XPS spectra for nitrogen-doped chars: An analysis from first principles. **Carbon**, v. 162, n. June, p. 528–544, 2020.
- BACON, F. T. The High Pressure Hydrogen-Oxygen Fuel Cell. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 52, n. 4, p. 301–303, 1960.
- BARD, A. J. et al. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- BEAMS, R.; CANÇADO, L.; NOVOTNY, L. Raman characterization of defects and dopants in graphene. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 27, n. 8, p. 083002, 2015.
- BEHAN, J. A. et al. Untangling Cooperative Effects of Pyridinic and Graphitic Nitrogen Sites at Metal-Free N-Doped Carbon Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. **Small**, v. 15, n. 48, p. 1902081, 2019.
- BEZERRA, M. A. et al. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 965–977, 2008.
- BLIZANAC, B. B.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M. Oxygen electroreduction on Ag(111): The pH effect. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 6, p. 2264–2271, 2007.
- BOX, G. E. P.; WILSON, K. B. On the experimental attainment of optimum conditions. **Journal of the Royal Statistical Society**, v. 13, n. 1, p. 1–45, 1951.
- BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: Principles, Methods and Strategies**. 1. ed. New York: Oxford University Press, 1993.
- BUNDALESKA, N. et al. Large-scale synthesis of free- standing N-doped graphene using microwave plasma. **Scientific Reports**, v. 8, p. 12595, 2018.
- CARDOSO, E. S. F. et al. Effects of N and O groups for oxygen reduction reaction on one- and two-dimensional carbonaceous materials. **Electrochimica Acta**, v. 344, n. June, p. 136052, 2020.
- CARDOSO, E. S. F.; FORTUNATO, G. V.; MAIA, G. Modification of C, O, and N Groups for Oxygen Reduction Reaction on an Electrochemically Stabilized Graphene Nanoribbon

Surface. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 26, p. 16308–16316, 2019.

CHANDRAN, P.; GHOSH, A.; RAMAPRABHU, S. High-performance Platinum-free oxygen reduction reaction and hydrogen oxidation reaction catalyst in polymer electrolyte membrane fuel cell. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1–11, 2018.

CHEN, T.; CHEN, J.; WAKI, K. An activity recoverable carbon nanotube based electrocatalysts: Rapid annealing effects and importance of defects. **Carbon**, v. 129, n. April, p. 119–127, 2018.

CHEN, X. et al. Construction of porous N-doped graphene layer for efficient oxygen reduction reaction. **Chemical Engineering Science**, v. 194, n. September, p. 36–44, 2019.

CHEN, X.; WANG, X.; FANG, D. A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 28, n. 12, p. 1048–1058, 2020.

CHEN, Y. et al. Designed nitrogen doping of few-layer graphene functionalized by selective oxygenic groups. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, n. 1, p. 1–8, 2014.

CHOI, W.; LEE, J. (ed.). **Graphene: Synthesis and application**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2012.

DAEMS, N. et al. Metal-free doped carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 12, p. 4085–4110, 2014.

DALTON, F. Historical Origins of the Rotating Ring-Disk Electrode. **The Electrochemical Society Interface**, v. 25, n. 3, p. 50–59, 2016.

DEGHANNASIRI, R. et al. Optimal experimental design for materials discovery. **Computational Materials Science**, v. 129, n. March, p. 311–322, 2017.

DEKEL, D. R. Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 375, n. January, p. 158–169, 2018.

DING, W. et al. Space-confinement-induced synthesis of pyridinic- and pyrrolic-nitrogen-doped graphene for the catalysis of oxygen reduction. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 52, n. 45, p. 11755–11759, 2013.

FABER, M. S.; JIN, S. Earth-abundant inorganic electrocatalysts and their nanostructures for energy conversion applications. **Energy and Environmental Science**, v. 7, n. 11, p. 3519–3542, 2014.

FAN, M. et al. Recent progress in 2D or 3D N-doped graphene synthesis and the characterizations, properties, and modulations of N species. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 23, p. 10323–10349, 2016.

FARZANEH, A. et al. 3-D mesoporous nitrogen-doped reduced graphene oxide as an efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline fuel cells: Role of  $\pi$  and lone pair electrons. **Electrochimica Acta**, v. 222, n. December, p. 608–618, 2016.

FERRIDAY, T. B.; MIDDLETON, P. H. Alkaline fuel cell technology - A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 35, p. 18489–18510, 2021.

- FLETCHER, S. Tafel slopes from first principles. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 13, n. 4, p. 537–549, 2009.
- GAO, K. et al. Efficient Metal-Free Electrocatalysts from N-Doped Carbon Nanomaterials: Mono-Doping and Co-Doping. **Advanced Materials**, v. 31, n. 13, p. 1805121, 2019.
- GAO, X. et al. Facile preparation of nitrogen-doped graphene as an efficient oxygen reduction electrocatalyst. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 4, n. 9, p. 1582–1590, 2017.
- GARSANY, Y. et al. Experimental methods for quantifying the activity of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. **Anal. Chem.**, v. 82, n. 15, p. 6321–6328, 2010.
- GARSANY, Y. et al. Analytical Procedure for Accurate Comparison of Rotating Disk Electrode Results for the Oxygen Reduction Activity of Pt/C. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 161, n. 5, p. F628–F640, 2014.
- GARSANY, Y.; SINGER, I. L.; SWIDER-LYONS, K. E. Impact of film drying procedures on RDE characterization of Pt/VC electrocatalysts. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 662, n. 2, p. 396–406, 2011.
- GE, X. et al. Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 8, p. 4643–4667, 2015.
- GENG, D. et al. Nitrogen doping effects on the structure of graphene. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 21, p. 9193–9198, 2011.
- GENG, D. et al. Potential of metal-free “graphene alloy” as electrocatalysts for oxygen reduction reaction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 5, p. 1795–1810, 2015.
- GEWIRTH, A. A.; THORUM, M. S. Electroreduction of dioxygen for fuel-cell applications: Materials and challenges. **Inorganic Chemistry**, v. 49, n. 8, p. 3557–3566, 2010.
- GILEADI, E. **Electrode kinetics for chemists, chemical engineers, and materials scientists**. 1. ed. New York: VCH Publishers, 1993.
- GLOAGUEN, F. et al. Kinetic study of electrochemical reactions at catalyst-recast ionomer interfaces from thin active layer modelling. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 24, n. September, p. 863–869, 1994.
- GOJKOVI, S. L.; ZECEVIC, S. K.; SAVINELL, R. F. O<sub>2</sub> Reduction on an Ink-Type Rotating Disk Electrode Using Pt Supported on High-Area Carbons. **Journal of Electrochemical Society**, v. 145, n. 11, p. 3713–3720, 1998.
- GONG, K. et al. Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction. **Science**, v. 323, n. February, p. 760–764, 2009.
- GOPALAKRISHNAN, K.; RAO, C. N. R. Remarkable performance of heavily nitrogenated graphene in the oxygen reduction reaction of fuel cells in alkaline medium. **Materials Research Express**, v. 2, n. 9, p. 095503, 2015.
- GOTTESFELD, S. et al. Anion exchange membrane fuel cells: Current status and remaining challenges. **Journal of Power Sources**, v. 375, n. January, p. 170–184, 2018.
- GROVE, W. R. On voltaic series and the combination of gases by platinum. **The London**,

**Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 14, n. 86, p. 127–130, 1839a.

GROVE, W. R. On a small voltaic battery of great energy; some observations on voltaic combinations and forms of arrangement; and on the inactivity of a copper positive electrode in nitro-sulphuric acid. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 15, n. 96, p. 287–293, 1839b.

GROVE, W. R. On a Gaseous Voltaic Battery. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 21, n. 142, p. 417–420, 1842.

GUO, C.; CHEN, C.; LUO, Z. A novel nitrogen-containing electrocatalyst for oxygen reduction reaction from blood protein pyrolysis. **Journal of Power Sources**, v. 245, n. January, p. 841–845, 2014.

GUO, D. et al. Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts. **Science**, v. 351, n. 6271, p. 361–365, 2016.

GUSMÃO, R. et al. Contrasts between Mild and Harsh Oxidation of Carbon Nanotubes in terms of their Properties and Electrochemical Performance. **ChemElectroChem**, v. 3, n. 10, p. 1713–1719, 2016.

HANRAHAN, G.; LU, K. Application of factorial and response surface methodology in modern experimental design and optimization. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 36, n. 3–4, p. 141–151, 2006.

HAQUE, E. et al. Tuning graphene for energy and environmental applications: Oxygen reduction reaction and greenhouse gas mitigation. **Journal of Power Sources**, v. 328, n. October, p. 472–481, 2016.

HASSANI, S. S. et al. Porous nitrogen-doped graphene prepared through pyrolysis of ammonium acetate as an efficient ORR nanocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 33, p. 15941–15951, 2018.

HIGGINS, D. et al. The application of graphene and its composites in oxygen reduction electrocatalysis: A perspective and review of recent progress. **Energy and Environmental Science**, v. 9, n. 2, p. 357–390, 2016.

HUANG, X. et al. Synergistic Modulation of Carbon-Based, Precious-Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 13, n. 6, p. 6989–7003, 2021.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339, 1958.

IEA. **Prospects for hydrogen and fuel cells**, Paris, 2005.

IEA. **The Future of Hydrogen: Seizing today's opportunities**, Paris, 2019.

IEA. **CO2 Emissions from Fuel Combustion: Overview**, Paris, 2020.

INABA, M.; QUINSON, J.; ARENZ, M. pH matters: The influence of the catalyst ink on the oxygen reduction activity determined in thin film rotating disk electrode measurements. **Journal of Power Sources**, v. 353, n. June, p. 19–27, 2017.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Nanotechnologies - Vocabulary - Part 13: Graphene and related two-dimensional (2D) materials**. [s.l: s.n.].

JASINSKI, R. A new fuel cell cathode catalyst. **Nature**, v. 201, n. March, p. 1212–1213, 1964.

JIANG, W. et al. Synergistic Modulation of Non-Precious-Metal Electrocatalysts for Advanced Water Splitting. **Accounts of chemical research**, v. 53, n. 6, p. 1111–1123, 2020.

JIAO, Y. et al. Origin of the Electrocatalytic Oxygen Reduction Activity of Graphene-Based Catalysts: A Roadmap to Achieve the Best Performance. **Journal of American Chemical Society**, v. 136, n. 11, p. 4394–4403, 2014.

JOUCKEN, F. et al. Charge transfer and electronic doping in nitrogen-doped graphene. **Scientific Reports**, v. 5, n. 14564, p. 1–10, 2015.

KATSOUNAROS, I. et al. Oxygen electrochemistry as a cornerstone for sustainable energy conversion. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 53, n. 1, p. 102–121, 2014.

KIM, H. et al. On the mechanism of enhanced oxygen reduction reaction in nitrogen-doped graphene nanoribbons. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 39, p. 17505–17510, 2011.

KIM, H. W. et al. Mechanisms of two-electron and four-electron electrochemical oxygen reduction reactions at nitrogen-doped reduced graphene oxide. **ACS Catalysis**, v. 10, n. 1, p. 852–863, 2020.

KOCHA, S. S. et al. Best Practices and Testing Protocols for Benchmarking ORR Activities of Fuel Cell Electrocatalysts Using Rotating Disk Electrode. **Electrocatalysis**, v. 8, n. May, p. 366–374, 2017.

KONG, J.; CHENG, W. Recent advances in the rational design of electrocatalysts towards the oxygen reduction reaction. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 38, n. 6, p. 951–969, 2017.

KOPER, M. T. M. Thermodynamic theory of multi-electron transfer reactions: Implications for electrocatalysis. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 660, n. 2, p. 254–260, 2011.

KUMAR, M. P. et al. Nitrogen doped graphene as metal free electrocatalyst for efficient oxygen reduction reaction in alkaline media and its application in anion exchange membrane fuel cells. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 163, n. 8, p. F848–F855, 2016.

LAFUENTE, B. et al. HIGHLIGHTS IN. In: ARMBRUSTER, T.; DANISI, R. M. (Ed.). **Highlights in Mineralogical Crystallography**. Berlin: W. De Gruyter, 2015. p. 1–30.

LAI, L. et al. Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction. **Energy and Environmental Science**, v. 5, n. 7, p. 7936–7942, 2012.

LAZAR, P.; MACH, R.; OTYEPKA, M. Spectroscopic Fingerprints of Graphitic, Pyrrolic, Pyridinic, and Chemisorbed Nitrogen in N-Doped Graphene. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 16, p. 10965–10702, 2019.

LEMES, G. et al. N-doped graphene catalysts with high nitrogen concentration for the oxygen reduction reaction. **Journal of Power Sources**, v. 438, n. October, p. 227036, 2019.

- LI, D. et al. Facile synthesis of nitrogen-doped graphene via low-temperature pyrolysis: The effects of precursors and annealing ambience on metal-free catalytic oxidation. **Carbon**, v. 115, n. May, p. 649–658, 2017.
- LI, S. et al. An all-in-one material with excellent electrical double-layer capacitance and pseudocapacitance performances for supercapacitor. **Applied Surface Science**, v. 453, n. May, p. 63–72, 2018.
- LI, X. et al. Ball-Mill-Exfoliated Graphene: Tunable Electrochemistry and Phenol Sensing. **Small**, v. 15, p. 1805567, 2019.
- LI, Y.; TONG, Y.; PENG, F. Metal-free carbocatalysis for electrochemical oxygen reduction reaction : Activity origin and mechanism. **Journal of Energy Chemistry**, v. 48, n. September, p. 308–321, 2020.
- LIN, Z. et al. Facile Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Pyrolysis of Graphene Oxide and Urea, and its Electrocatalytic Activity toward the Oxygen-Reduction Reaction. **Advanced Energy Materials**, v. 2, n. 7, p. 884–888, 2012a.
- LIN, Z. et al. Facile preparation of nitrogen-doped graphene as a metal-free catalyst for oxygen reduction reaction. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 10, p. 3381–3387, 2012b.
- LIU, C. L. et al. Electron Transfer Number Control of the Oxygen Reduction Reaction on Nitrogen-Doped Reduced-Graphene Oxides Using Experimental Design Strategies. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 160, n. 9, p. H547–H552, 2013.
- LIU, J.; WEBSTER, S.; CARROLL, D. L. Temperature and Flow Rate of NH<sub>3</sub> Effects on Nitrogen Content and Doping Environments of Carbon Nanotubes Grown by Injection CVD Method. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, n. 33, p. 15769–15774, 2005.
- LIU, Y. et al. Exploring the nitrogen species of nitrogen doped graphene as electrocatalysts for oxygen reduction reaction in Al-air batteries. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 24, p. 10354–10365, 2016.
- LÓPEZ, E. V. et al. Synthesis of graphene oxide from graphite by ball milling. **Diamond & Related Materials**, v. 109, n. March, p. 108064, 2020.
- LU, Z. J. et al. Facile preparation of nitrogen-doped reduced graphene oxide as a metal-free catalyst for oxygen reduction reaction. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 23, p. 8101–8107, 2013.
- LUNDSTEDT, T. et al. Experimental Design and Optimization. **Chemometrics and intelligent laboratory systems**, v. 42, n. 1–2, p. 3–40, 1998.
- MA, R. et al. A review of oxygen reduction mechanisms for metal-free carbon-based electrocatalysts. **npj Computational Materials**, v. 5, n. 1, 2019.
- MAHMOUD, A. E. D.; STOLLE, A.; STELTER, M. Sustainable Synthesis of High-Surface-Area Graphite Oxide via Dry Ball Milling. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 5, p. 6358–6369, 2018.
- MALARD, L. M. et al. Raman spectroscopy in graphene. **Physics Reports**, v. 473, n. 5–6, p. 51–87, 2009.

MAOUCHE, C. et al. Thermal treated three-dimensional N-doped graphene as efficient metal free-catalyst for oxygen reduction reaction. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 853, n. October, p. 113536, 2019.

MARTINEZ, U. et al. Progress in the Development of Fe-Based PGM-Free Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. **Advanced Materials**, v. 31, n. 31, p. 1806545, 2019.

MATTER, P. H.; ZHANG, L.; OZKAN, U. S. The role of nanostructure in nitrogen-containing carbon catalysts for the oxygen reduction reaction. **Journal of Catalysis**, v. 239, n. 1, p. 83–96, 2006.

MAYRHOFER, K. J. J. et al. Measurement of oxygen reduction activities via the rotating disc electrode method: From Pt model surfaces to carbon-supported high surface area catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 7, p. 3181–3188, 2008.

MEHL, H. et al. Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. **Quimica Nova**, v. 37, n. 10, p. 1639–1645, 2014.

MIAO, H. et al. Enhancing the pyridinic N content of Nitrogen-doped graphene and improving its catalytic activity for oxygen reduction reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 47, p. 28298–28308, 2017.

MO, Z. et al. Nitrogen-doped graphene prepared by a transfer doping approach for the oxygen reduction reaction application. **Journal of Power Sources**, v. 245, n. January, p. 801–807, 2014.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 9. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2017.

MOU, Z. et al. Forming mechanism of nitrogen doped graphene prepared by thermal solid-state reaction of graphite oxide and urea. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 5, p. 1704–1710, 2011.

NANDA, S. S. et al. Raman spectrum of graphene with its versatile future perspectives. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 80, n. June, p. 125–131, 2016.

NETO, A. H. C. et al. The electronic properties of graphene. **Reviews of Modern Physics**, v. 81, n. 1, p. 109–162, 2009.

NETO, B. de B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

NI, S.; LI, Z.; YANG, J. Oxygen molecule dissociation on carbon nanostructures with different types of nitrogen doping. **Nanoscale**, v. 4, n. 4, p. 1184–1189, 2012.

NING, X. et al. Electronic synergism of pyridinic- and graphitic-nitrogen on N-doped carbons for the oxygen reduction reaction. **Chemical Science**, v. 10, n. 6, p. 1589–1596, 2019.

NOBEL PRIZE. **The Nobel Prize in Physics 2010**. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/summary/>>. Acesso em: 20 dez. 2020.

NØRSKOV, J. K. et al. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 46, p. 17886–17892, 2004.

- NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- OMINDE, N. et al. The effect of oxygen reduction on activated carbon electrodes loaded with manganese dioxide catalyst. **Journal of Power Sources**, v. 185, n. 2, p. 747–753, 2008.
- ORTIZ-MEDINA, J. et al. Defect Engineering and Surface Functionalization of Nanocarbons for Metal-Free Catalysis. **Advanced Materials**, v. 31, n. 13, p. 1805717, 2019.
- OTTO, M. **Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry**. 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2017.
- PAN, F. et al. Advanced oxygen reduction electrocatalyst based on nitrogen-doped graphene derived from edible sugar and urea. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 21, p. 11108–11114, 2013.
- PAN, Z. F. et al. Advances and challenges in alkaline anion exchange membrane fuel cells. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 66, n. May, p. 141–175, 2018.
- PAVIA, D. et al. **Introduction to spectroscopy**. 4. ed. Belmont: Brooks/Cole, 2009.
- PEREIRA, F. M. V.; PEREIRA-FILHO, E. R. Aplicação de programa computacional livre em planejamento de experimentos: Um tutorial. **Química Nova**, v. 41, n. 9, p. 1061–1071, 2018.
- PINTO JUNIOR, A. J. C. **Síntese de grafeno por moagem de alta energia para aplicação em supercapacitores**. 2019. Universidade Federal do Amazonas, 2019.
- POLLET, B. G.; GOH, J. T. E. The importance of ultrasonic parameters in the preparation of fuel cell catalyst inks. **Electrochimica Acta**, v. 128, n. May, p. 292–303, 2014.
- QIN, L. et al. Facile synthesis of porous nitrogen-doped holey graphene as an efficient metal-free catalyst for the oxygen reduction reaction. **Nano Research**, v. 10, n. 1, p. 305–319, 2017.
- QU, L. et al. Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells. **ACS Nano**, v. 4, n. 3, p. 1321–1326, 2010.
- RAMANATHA, K. et al. Hetero Atom Doped Graphene Nanoarchitectonics as Electrocatalysts Towards the Oxygen Reduction and Evolution Reactions in Acidic Medium. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 31, n. 5, p. 1859–1876, 2021.
- RAMASWAMY, N.; MUKERJEE, S. Fundamental Mechanistic Understanding of Electrocatalysis of Oxygen Reduction on Pt and Non-Pt Surfaces: Acid versus Alkaline Media. **Advances in Physical Chemistry**, v. 2012, p. 491604, 2012.
- RAMIREZ-BARRIA, C. S. et al. Upgrading the properties of reduced graphene oxide and nitrogen-doped reduced graphene oxide produced by thermal reduction toward efficient ORR electrocatalysts. **Nanomaterials**, v. 9, n. 12, p. 1761, 2019.
- RIBEIRO, E. S.; FRANCISCO, M. S. P.; GONÇALVES, J. E. Princípios Básicos de XAS e XPS. **Revista Chemkeys**, v. 2, n. September, p. 1–23, 2018.
- RIVERA, L. M.; GARCÍA, G.; PASTOR, E. Novel graphene materials for the oxygen

reduction reaction. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 9, n. June, p. 233–239, 2018.

ROLDÁN, L. et al. Control of nitrogen insertion during the growth of nitrogen-containing carbon nanofibers on cordierite monolith walls. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. June 2014, p. 3568–3575, 2012.

ROSCHER, S.; HOFFMANN, R.; AMBACHER, O. Determination of the graphene – graphite ratio of graphene powder by Raman 2D band symmetry analysis. **Analytical Methods**, v. 11, n. 9, p. 1224–1228, 2019.

RSC. **Powder diffraction: theory and practice**. 1. ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2008.

SANDSTEDTE, G. et al. History of low-temperature fuel cells. In: VIELSTICH, W.; GASTEIGER, H. A.; LAMM, A. (Ed.). **Handbook of fuel cells: Fundamental, technology and applications**. Chichester: John Wiley & Sons, 2003. p. 1–74.

SCARDAMAGLIA, M. et al. Spectroscopic observation of oxygen dissociation on nitrogen-doped graphene. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–11, 2017.

SCHMIDT, T. J. et al. Characterization of High-Surface-Area Electrocatalysts Using a Rotating Disk Electrode Configuration. **Journal of Electrochemical Society**, v. 145, n. 7, p. 2354–2358, 1998.

SCHMIDT, T. J.; GASTEIGER, H. A. Rotating thin-film method for supported catalysts. In: VIELSTICH, W.; GASTEIGER, H. A.; LAMM, A. (Ed.). **Handbook of fuel cells: Fundamental, technology and applications**. Chichester: John Wiley & Sons, 2003. p. 316–333.

SCHMIDT, T. J.; GASTEIGER, H. A.; BEHM, R. J. Rotating Disk Electrode Measurements on the CO Tolerance of a High-Surface Area Pt/Vulcan Carbon Fuel Cell Catalyst. **Journal of Electrochemical Society**, v. 146, n. 4, p. 1296–1304, 1999.

SHAO, M. et al. Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 6, p. 3594–3657, 2016.

SHAO, Y. et al. Progress in Nonmetal-Doped Graphene Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. **ChemSusChem**, v. 12, n. 10, p. 2133–2146, 2019.

SHIN, D. et al. Diagnosis of the measurement inconsistencies of carbon-based electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in alkaline media. **RSC Advances**, v. 5, n. 2, p. 1571–1580, 2015.

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

SHINOZAKI, K. et al. Oxygen Reduction Reaction Measurements on Platinum Electrocatalysts Utilizing Rotating Disk Electrode Technique. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 162, n. 10, p. F1144–F1158, 2015.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.

- SINGH, S. K.; TAKEYASU, K.; NAKAMURA, J. Active Sites and Mechanism of Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysis on Nitrogen-Doped Carbon Materials. **Advanced Materials**, v. 31, n. 13, p. 1804297, 2019.
- SOLATI, N. et al. A comprehensive study on the characteristic spectroscopic features of nitrogen doped graphene. **Applied Surface Science**, v. 495, n. June, p. 143518, 2019.
- SONG, C.; ZHANG, J. Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction. In: ZHANG, J. (Ed.). **PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and applications**. 1. ed. London: Springer, 2008. p. 89–134.
- SOO, L. T. et al. Effect of nitrogen precursors on the electrochemical performance of nitrogen-doped reduced graphene oxide towards oxygen reduction reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 677, p. 112–120, 2016.
- STUDT, F. The oxygen reduction reaction on nitrogen-doped graphene. **Catalysis Letters**, v. 143, n. 1, p. 58–60, 2013.
- SU, H.; HU, Y. H. Recent advances in graphene-based materials for fuel cell applications. **Energy Science and Engineering**, v. 9, n. 7, p. 958–983, 2020.
- SUNTIVICH, J. et al. Electrocatalytic Measurement Methodology of Oxide Catalysts Using a Thin-Film Rotating Disk Electrode. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 157, n. 8, p. B1263–B1268, 2010.
- SUSI, T.; PICHLER, T.; AYALA, P. X-ray photoelectron spectroscopy of graphitic carbon nanomaterials doped with heteroatoms. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 6, n. January, p. 177–192, 2015.
- TANG, C.; ZHANG, Q. Nanocarbon for Oxygen Reduction Electrocatalysis: Dopants, Edges, and Defects. **Advanced Materials**, v. 29, n. 13, p. 1–9, 2017.
- TAO, H. et al. N-Doping of graphene oxide at low temperature for the oxygen reduction reaction. **Chemical Communications**, v. 53, n. 5, p. 873–876, 2016.
- TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamento experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338–350, 2006.
- THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.
- TIAN, W. et al. Template-free synthesis of N-doped carbon with pillared-layered pores as bifunctional materials for supercapacitor and environmental applications. **Carbon**, v. 118, n. July, p. 98–105, 2017.
- TIAN, X. et al. Insight into the effects of microstructure and nitrogen doping configuration for hollow graphene spheres on oxygen reduction reaction and sodium-ion storage performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 33, p. 16569–16582, 2020.
- TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. 2. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2013.
- UNITED NATIONS. **World Population Prospects 2019: Highlights**, New York, 2019.

- UNNI, S. M. et al. Graphene enriched with pyrrolic coordination of the doped nitrogen as an efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 44, p. 23506, 2012.
- VICENTINI, F. C. et al. Planejamento fatorial e superfície de resposta: Otimização de um método voltamétrico para a determinação de Ag(I) empregando um eletrodo de pasta de nanotubos de carbono. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 825–830, 2011.
- VIKKISK, M. et al. Electrocatalytic oxygen reduction on nitrogen-doped graphene in alkaline media. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, n. April, p. 369–376, 2014.
- WANG, B.; TSETSERIS, L.; PANTELIDES, S. T. Introduction of nitrogen with controllable configuration into graphene via vacancies and edges. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 47, p. 14927–14934, 2013.
- WANG, H.; MAIYALAGAN, T.; WANG, X. Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterization, and its potential applications. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 5, p. 781–794, 2012.
- WANG, Q. et al. First Direct Exfoliation and Nitrogen-Doping of Graphite to Graphene via Solid-State Pan Milling for High- Performance Lithium Ion Battery. **Nano Advances**, v. 3, n. 2, p. 27–34, 2018.
- WANG, X.; SHI, G. An introduction to the chemistry of graphene. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 43, p. 28484–28504, 2015.
- WARSHAY, M.; PROKOPIUS, P. R. The fuel cell in space: yesterday, today and tomorrow. **Journal of Power Sources**, v. 29, n. 1–2, p. 193–200, 1990.
- WEI, Q. et al. Nitrogen-Doped Carbon Nanotube and Graphene Materials for Oxygen Reduction Reactions. **Catalysts**, v. 5, n. 3, p. 1574–1602, 2015.
- WU, G. et al. Carbon nanocomposite catalysts for oxygen reduction and evolution reactions: From nitrogen doping to transition-metal addition. **Nano Energy**, v. 29, p. 83–110, 2016.
- WU, K. H. et al. A Discussion on the Activity Origin in Metal-Free Nitrogen-Doped Carbons for Oxygen Reduction Reaction and their Mechanisms. **ChemSusChem**, v. 8, n. 17, p. 2772–2788, 2015.
- WU, Z. et al. Recent Progress in Nitrogen-Doped Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. **Catalysts**, v. 8, p. 196, 2018.
- WU, Z. et al. Nitrogen-doped vertical graphene nanosheets by high-flux plasma enhanced chemical vapor deposition as efficient oxygen reduction catalysts for Zn-air batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, n. 44, p. 23248–23256, 2020.
- XIA, Z. et al. Non-Pt Nanostructured Catalysts for Oxygen Reduction Reaction: Synthesis, Catalytic Activity and its Key Factors. **Advanced Energy Materials**, v. 6, n. 17, p. 1–29, 2016.
- XING, T. et al. Disorder in ball-milled graphite revealed by Raman spectroscopy. **Carbon**, v. 57, p. 515–519, 2013a.
- XING, T. et al. Ball milling: A green mechanochemical approach for synthesis of nitrogen

doped carbon nanoparticles. **Nanoscale**, v. 5, n. 17, p. 7970–7976, 2013b.

XING, W.; YIN, G.; ZHANG, J. **Rotating electrode methods and oxygen reduction**. Amsterdam: Elsevier, 2014.

XING, Z. et al. One-pot hydrothermal synthesis of Nitrogen-doped graphene as high-performance anode materials for lithium ion batteries. **Scientific Reports**, v. 6, n. May, p. 26146, 2016.

XU, H.; MA, L.; JIN, Z. Nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterizations and energy applications. **Journal of Energy Chemistry**, v. 27, n. 1, p. 146–160, 2018.

XU, P.; MUJUMDAR, A. S.; YU, B. Drying-Induced Cracks in Thin Film Fabricated from Colloidal Dispersions. **Drying technology**, v. 27, n. 5, p. 636–652, 2009.

XU, X. et al. Facile synthesis of boron and nitrogen-doped graphene as efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 28, p. 16043–16052, 2014.

YAN, X.; JIA, Y.; YAO, X. Defects on carbons for electrocatalytic oxygen reduction. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 20, p. 7628–7658, 2018.

YANG, L. et al. Carbon-Based Metal-Free ORR Electrocatalysts for Fuel Cells: Past, Present, and Future. **Advanced Materials**, v. 31, n. 1804799, p. 1–20, 2019.

YANG, L.; WANG, T.; WU, D. Porous Nitrogen-doped Reduced Graphene Oxide Gels as Efficient Supercapacitor Electrodes and Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 38, n. 10, p. 1123–1131, 2020.

YOUN, H.-C. et al. High-Surface-Area Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxide for Electric Double-Layer Capacitors. **ChemSusChem**, v. 8, n. 11, p. 1875–1884, 2015.

YU, L. et al. Oxygen reduction reaction mechanism on nitrogen-doped graphene: A density functional theory study. **Journal of Catalysis**, v. 282, n. 1, p. 183–190, 2011.

ZERADJANIN, A. R. Is a major breakthrough in the oxygen electrocatalysis possible? **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 9, n. June, p. 214–223, 2018.

ZHANG, H. et al. Crucial Role for Oxygen Functional Groups in the Oxygen Reduction Reaction Electrocatalytic Activity of Nitrogen-doped Carbons. **Electrochemistry Communications**, v. 292, n. December, p. 942–950, 2018a.

ZHANG, J. **PEM fuel cells electrocatalysts and catalysts layers - Fundamentals and applications**. Vancouver: Springer, 2008.

ZHANG, J. et al. Tunable electronic properties of graphene through controlling bonding configurations of doped nitrogen atoms. **Scientific Reports**, v. 6, n. 4, p. 28330, 2016.

ZHANG, J. et al. Defect and pyridinic nitrogen engineering of carbon-based metal-free nanomaterial toward oxygen reduction. **Nano Energy**, v. 52, n. May, p. 307–314, 2018b.

ZHANG, L.; XIA, Z. Mechanisms of oxygen reduction reaction on nitrogen-doped graphene for fuel cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 22, p. 11170–11176, 2011.

ZHANG, L. Y. et al. Thermal treated 3D graphene as a highly efficient metal-free

electrocatalyst toward oxygen reduction reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 47, p. 28278–28286, 2017.

ZHANG, Y. et al. Manageable N-doped graphene for high performance oxygen reduction reaction. **Scientific Reports**, v. 3, n. September, p. 2771, 2013.

ZHENG, Y. et al. Nanostructured metal-free electrochemical catalysts for highly efficient oxygen reduction. **Small**, v. 8, n. 23, p. 3550–3566, 2012.

ZHOU, T. et al. Nitrogen-doped hollow mesoporous carbon spheres as a highly active and stable metal-free electrocatalyst for oxygen reduction. **Carbon**, v. 114, n. April, p. 177–186, 2017.

ZHUANG, S. et al. A review of nitrogen-doped graphene catalysts for proton exchange membrane fuel cells-synthesis, characterization, and improvement. **Nano-Structures and Nano-Objects**, v. 15, p. 140–152, 2018.

ZOSKI, C. G. **Handbook of electrochemistry**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.