



Universidade de São Paulo  
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

"Eletrodo modificado de Fe-N-C para redução de oxigênio: estudo cinético em meio ácido"

Matheus Martins

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia,  
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universi-  
dade de São Paulo, como parte das exigências para  
a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área:  
**Química**

RIBEIRÃO PRETO - SP

2024

MATHEUS MARTINS

**"Eletrodo modificado de Fe-N-C para redução de oxigênio: estudo cinético em meio ácido"**

**Versão Corrigida**

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia,  
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universi-  
dade de São Paulo, como parte das exigências para  
a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área:  
**Química**

Orientador: Fritz Cavalcante Huguenin

RIBEIRÃO PRETO - SP

2024

## FICHA CATALOGRÁFICA

Martins, Matheus

Eletrodo modificado de Fe-N-C para redução de oxigênio:  
estudo cinético em meio ácido.

Ribeirão Preto, 2024.

69 p. : il. ; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia,  
Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração:  
Química.

Orientador: Huguenin, Fritz Cavalcante

1. Células a combustível. 2. Fe-N-C. 3. Cinética  
eletroquímica.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

**Matheus Martins**

Eletrodo modificado de Fe-N-C para redução de oxigênio: estudo cinético em meio ácido.

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia,  
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universi-  
dade de São Paulo, como parte das exigências para  
a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área:  
**Química**

Aprovado em: \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_

Banca examinadora

Prof. Dr.: \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. Dr.: \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. Dr.: \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

*À Truta (em memória)*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Fritz Huguenin, pelos conhecimentos adquiridos por meio da excelente orientação e pelos momentos de descontração acompanhados de "Filosofia" durante os cafés da tarde. Expresso também minha gratidão à minha amiga e companheira de laboratório, Bianca, pelos momentos de descontração, risadas, discussões acadêmicas e ensinamentos.

À República Vira Tudo, agradeço por todas as vivências, brigas, discussões, festas, amizades, momentos em família e apoio; certamente, foi a melhor escolha para passar meus anos em Ribeirão Preto. À República da Gruta, expresso meu agradecimento por todas as amizades, ensinamentos e por sempre me receberem bem, vocês são minha segunda casa em Ribeirão.

Aos meus amigos de São José dos Campos, que mesmo à distância, estiveram sempre presentes, me apoiando ao longo de todos esses anos.

De maneira especial, quero agradecer aos meus pais, Agda e Sidnei, por todo esforço dedicado à minha educação pessoal e profissional, pelos incentivos na busca por me tornar uma pessoa melhor a cada dia, pelo apoio incondicional em todas as minhas escolhas e por serem meu porto seguro a todo momento. Aos meus irmãos, Marcel, Murilo e Letícia, agradeço por todos os momentos compartilhados, brigas, ensinamentos, apoio e amizade. À minha cunhada, Cristina, expresso meu agradecimento por todo apoio, e à mais nova membra da família, minha sobrinha Maitê, desejo que cresça feliz e saudável.

Por fim, expresso meu agradecimento à CAPES pela bolsa de estudo fornecida e à PPGQ-RP pela infraestrutura.

## RESUMO

MARTINS, M. **Eletrodo modificado de Fe-N-C para redução de oxigênio: estudo cinético em meio ácido**. 2024. 69p. Dissertação de Mestrado da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto.

Nas últimas décadas, a geração de energia renovável, especialmente a partir de células a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFCs), tem atraído a atenção de pesquisadores devido à sua eficiência em conversão de energia e sua contribuição para a redução da poluição proveniente da queima de combustível fóssil. Usualmente, são utilizados eletrocatalisadores compostos de metais nobres, como por platina e ligas de platina, para aumentar a velocidade da reação de redução de oxigênio e a eficiência da conversão eletroquímica de energia. No entanto, a alta escassez e o custo desses catalisadores são responsáveis por uma parcela significativa dos custos das PEMFCs. Devido a isso, diversas pesquisas tem se concentrado em eletrocatalisadores livres de metais nobres, com destaque para os catalisadores "single-atom"(SACs). Especialmente, os SACs derivados da pirólise de carbono dopado com metais de transição e nitrogênio (M-N-C), principalmente Fe e Co devido ao baixo custo e alta abundância, têm se destacado como alternativas viáveis para a RRO. O Fe-N-C apresenta estabilidade e alta atividade catalítica para RRO, sendo, assim, um dos materiais mais promissores para substituir a platina em células a combustível. Neste estudo, é realizado uma avaliação eletroquímica do catalisador Fe-N-C para a RRO em meio ácido, além da proposição de modelos cinéticos e mecanismo reacional. O catalisador apresenta um potencial "onset" de aproximadamente 0,80 V vs. RHE, densidade de corrente de troca de  $7,63 \cdot 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$ , valor compatível com as ligas de platina, baixa resistência de transferência de carga e baixo grau de recobrimento do intermediário. A inclinação de Tafel de  $121,65 \text{ mV dec}^{-1}$  indica que a primeira transferência eletrônica é a etapa mais lenta da reação. As constantes de velocidade obtidas demonstram que a reação ocorre via paralela, com contribuição majoritária pela via direta. Portanto, o catalisador estudado apresenta uma boa atividade catalítica para a RRO, com o mecanismo de reação via paralela e formação de peróxido de hidrogênio como intermediário.

**Palavras chaves:** Células a combustível. Fe-N-C. Cinética eletroquímica.

## ABSTRACT

MARTINS, M. **Fe-N-C modified electrode for oxygen reduction: kinetic study in acidic media.** 2024. 69p. Master Thesis from Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto.

In the last decades the generation of renewable energy, especially that provided by proton exchange membrane full cells (PEMFCs), has attracted researchers attention due to its efficiency for energy conversion and its contribution for mitigating the pollution generated by fossil fuel burning. However, there are still challenges in its applicability, like the significant energy losses due to the slow kinetics associated with the oxygen reduction reaction (ORR) at the cathode of these devices. Usually, electrocatalysts composed by noble metals, such as platinum and platinum alloys, are used for boosting the ORR rate and improving the electrochemical energy conversion. Nevertheless, the high scarcity and price of these catalysts are responsible for significant part of the costs in PEMFCs. For this reason, researches have focused in electrocatalysts free platinum group metals, with emphasis in single atom catalysts (SACs). Specifically, SACs based in carbon doped with transition metals (mainly Fe and Co) and nitrogen pyrolysis have emerged as feasible alternatives for ORR due to their low prices and high abundance. Namely, Fe-N-C catalysts show stability and high catalytic activity for ORR, being the most promising material to replace platinum in cathodes of full cell. In this study, we performed an electrochemical evaluation of the Fe-N-C catalyst for ORR in acidic media and proposed a kinetic model for the reaction. The catalyst has a potential onset of 0.80 V (vs. RHE), an exchange current density as  $7.63 \cdot 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$  (a compatible value with platinum alloys), low charge transfer resistance and a low coverage degree of the intermediate. The Tafel's slope ( $121.65 \text{ mV dec}^{-1}$ ) indicates that the first electronic transfer is the rate-determining step of the reaction. The rate constant obtained has demonstrated that the reaction proceeds mostly through the direct pathway, although a parallel pathway can also be discerned. Therefore, the catalyst investigated presents a good catalytic activity toward RRO with hydrogen peroxide production as an intermediate species of the parallel pathway.

**Keywords:** Full Cells. Fe-N-C. Electrochemical kinetics.

## Lista de Figuras

Figura 1:	Representação do funcionamento de um PEMFCs. . . . .	18
Figura 2:	Representação do modelo proposto por Damjanovic. $k_1, k_2$ e $k_3$ são as constantes de velocidade das reações associadas a cada etapa da redução. * e b indicam a superfície do eletrodo e o seio da solução, respectivamente. . . . .	23
Figura 3:	Representação do modelo proposto por Worblowa. $k_4, k_5$ e $k_6$ são as constantes de velocidade da decomposição do $H_2O_2$ , dessorção e adsorção de $H_2O_2$ , respectivamente. * e b indicam a superfície do eletrodo e o seio da solução, respectivamente. . . . .	24
Figura 4:	Representação do circuito elétrico associado a função de transferência do eletrodo de Fe-N-C. . . . .	33
Figura 5:	Varreduras lineares para RRO em $0,5 \text{ mol L}^{-1} H_2SO_4$ , velocidade de varredura de $5 \text{ mV s}^{-1}$ e $238 \mu\text{g cm}^{-2}$ de carga do catalisador (A) disco do RRDE (B) anel do RRDE. Velocidade de rotação de 500 rpm (●), 1000 rpm (●), 1500 rpm (●), 1600 rpm (●), 2000 rpm (●), 2500 rpm (●) e 3000 rpm (●). . . . .	37
Figura 6:	Curva de Koutechý-Levich. De cima para baixo, 0,80 V a 0,50 V vs. RHE, variação de 25 mV para cada medida. . . . .	38
Figura 7:	Curva de Tafel. . . . .	40
Figura 8:	Curva de frequência de rotatividade para o Fe-N-C em relação ao potencial aplicado. . . . .	41
Figura 9:	Número de elétrons envolvidos em cada potencial para a RRO. Velocidade de rotação de 500 rpm (●), 1000 rpm (●), 1500 rpm (●), 1600 rpm (●), 2000 rpm (●), 2500 rpm (●) e 3000 rpm (●). . . . .	42
Figura 10:	Relação entre produção de peróxido de hidrogênio e o potencial aplicado no eletrodo. Velocidade de rotação de 500 rpm (●), 1000 rpm (●), 1500 rpm (●), 1600 rpm (●), 2000 rpm (●), 2500 rpm (●) e 3000 rpm (●). . . . .	43
Figura 11:	Carga associada as medidas de voltametria cíclica em relação ao tempo de medida. A curva (●) indica a medida do eletrodo não envenenado e (●) a do eletrodo envenenado por nitrito. . . . .	44
Figura 12:	(A) Relação entre a razão das densidades de corrente no disco e anel vs ao inverso da frequência de rotação. De cima para baixo, 0,80 V a 0,50 V vs. RHE, variação de 25 mV para cada curva. (B) Relação entre as densidades de corrente limite e as densidades de corrente do disco vs. o inverso da frequência de rotação. De cima para baixo, 0,50 V a 0,80 V vs. RHE, variação de 25 mV para cada curva. . . . .	45
Figura 13:	Constantes de velocidade para $k_1$ (●), $k_2$ (●), e $k_3$ (●) para o modelo de Damjanovic em relação ao potencial aplicado . . . . .	46
Figura 14:	Curva NJ vs. NS, onde N é o fator de coleção do eletrodo, J é o coeficiente linear de $i_D/i_R$ vs. $w^{-1/2}$ e S é o coeficiente angular de $i_D/i_R$ vs. $w^{-1/2}$ . . . . .	47
Figura 15:	Constantes de velocidade para $k_1$ (●) e $k_2$ (●) para o modelo de Worblowa em relação ao potencial aplicado. . . . .	48

Figura 16:	Constantes de velocidade para $k_1$ (●) e $k_2$ (●) em relação ao potencial aplicado. Linha sólida indica o modelo de Damjanovic e a linha pontilhada o modelo de Worblowa. . . . .	49
Figura 17:	Razão $k_3/k_5$ para o modelo de Worblowa em relação ao potencial aplicado . . . . .	50
Figura 18:	Varreduras lineares para HPRR em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ , velocidade de varredura de $5 \text{ mV s}^{-1}$ e $238 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ de carga do catalisador. Velocidade de rotação de 500 rpm (●), 1000 rpm (●), 1500 rpm (●), 1600 rpm (●), 2000 rpm (●), 2500 rpm (●) e 3000 rpm (●). . . . .	51
Figura 19:	Curva de Koutechý-Levich para a redução de peróxido de hidrogênio. De cima para baixo, 0,50 V a 0,80 V vs. RHE, variação de 25 mV para cada curva. . . . .	52
Figura 20:	Resposta das densidades de faradaica individuais de cada via ( $i'_1, i'_2$ e $i'_3$ ), densidade de corrente no disco no RRDE ( $i_D$ ) e somatória das densidades de individuais ( $i_T$ ) para uma velocidade de rotação de 1600 rpm, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{H}_2\text{SO}_4$ . $i'_1$ (●), $i'_2$ (●), $i'_3$ (●), $i_D$ (●) e $i_T$ (○). . . . .	53
Figura 21:	Relação entre as constantes de velocidade associada a cada via e potencial aplicado no eletrodo. $k'_1$ (●), $k'_2$ (●) e $k'_3$ (●). . . . .	54
Figura 22:	Curva $\log i_D$ vs. $\log[1 - \frac{i_D}{i_R}]$ para diferentes velocidades de rotação a 0,6 V. . . . .	55
Figura 23:	Espectroscopia de impedância eletroquímica em 0,60 V. Velocidade de rotação de 500 rpm (●), 1000 rpm (●) e 1600 rpm (●). . . . .	56
Figura 24:	Ampliação da Figura 23 para frequência mais altas. . . . .	57
Figura 25:	Curva $R_{im}$ vs $\omega^{-1}$ para diferentes velocidades de rotação do eletrodo. . . . .	58
Figura 26:	Calibração do diagrama de Nyquist para diferentes velocidades de rotação do eletrodo a partir do modelo reacional proposto. Dados experimentais representados por 500 rpm (○), 1000 rpm (○), 1600 rpm (○) e dados teóricos representados por (●) em sua respectiva velocidade de rotação do eletrodo. . . . .	60
Figura 27:	Calibração do diagrama de Bode do módulo da impedância para diferentes velocidades de rotação do eletrodo a partir do modelo reacional proposto. Dados experimentais representados por 500 rpm (○), 1000 rpm (○), 1600 rpm (○) e dados da teóricos representados por (●) em sua respectiva velocidade de rotação do eletrodo. . . . .	61
Figura 28:	Calibração do diagrama de Bode do ângulo de fase para diferentes velocidades de rotação do eletrodo a partir do modelo reacional proposto. Dados experimentais representados por 500 rpm (○), 1000 rpm (○), 1600 rpm (○) e dados da teóricos representados por (●) em sua respectiva velocidade de rotação do eletrodo. . . . .	62

## Lista de Tabelas

Tabela 1:	Tabela dos parâmetros utilizados e obtidos a partir da calibração dos dados experimentais e teóricos.	63
Tabela 2:	Constantes de velocidade dependente do sobrepotencial obtidas a partir do ajuste dos dados da impedância experimental e teórica. . . . .	64

## Lista de Abreviaturas e Siglas

EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
HPRR	" <i>Hydrogen peroxide reduction reaction</i> " (reação de redução de peróxido de hidrogênio, tradução nossa)
KL	Koutecký-Levich
MSD	" <i>Gravimetric site density</i> " (quantidade de sítio ativo gravimétrico, tradução nossa)
PEMFCs	" <i>Proton exchange membrane full cells</i> " (célula a combustível contendo membrana trocadora de prótons, tradução nossa)
RDE	" <i>Rotating disk electrode</i> " (eletrodo disco rotatório, tradução nossa)
RHE	" <i>Reversible hydrogen electrode</i> " (eletrodo reversível de hidrogênio, tradução nossa)
ROH	Reação de oxidação de hidrogênio
RRDE	" <i>Rotating ring-disk electrode</i> " (eletrodo disco-anel rotatório, tradução nossa)
RRO	Reação de redução de oxigênio
SACs	" <i>Single-atom catalyst</i> " (catalisadores " <i>single-atom</i> ", tradução nossa)
SCE	" <i>Saturated calomel electrode</i> " (eletrodo saturado de calomelano, tradução nossa)
TEM	" <i>Transmission electron microscopy</i> " (microscopia de transmissão eletrônica, tradução nossa)
TOF	" <i>Turnover frequency</i> " (frequência de rotatividade, tradução nossa)
X-EDS	<i>Energy dispersive X-ray spectroscopy</i> (espectroscopia de dispersão de raio X, tradução nossa)

## Lista de Símbolos

$A$	Área
$C_{dl}$	Capacitância da dupla camada elétrica
$C_g$	Capacitância geométrica dos poros
$c_i(0)$	Concentração da espécie "i" na superfície do eletrodo
$c_{O_2}(0)$	Concentração de oxigênio molecular na superfície do eletrodo
$c_{H_2O_2}^*$	Concentração de peróxido de hidrogênio na superfície do eletrodo
$\tilde{c}_i(0)$	Concentração oscilatória da espécie "i" na superfície do eletrodo
$\tilde{c}_{O_2}(0)$	Concentração oscilatória do oxigênio molecular na superfície do eletrodo
$c_\infty$	Concentração no seio da solução
$D_i$	coeficiente de difusão da espécie "i"
$D_{H_2O_2}$	coeficiente de difusão do peróxido de hidrogênio
$D_{O_2}$	coeficiente de difusão do oxigênio molecular
$F$	Constante de Faraday
$g$	Densidade de sítio ativo disponível no eletrodo
$i_0$	Densidade de corrente de troca
$i_D$	Densidade de corrente do disco
$i_{DL}$	Densidade de corrente limite no disco
$i_f$	Densidade de corrente faradaica
$\bar{i}_f$	Densidade de corrente faradaica estacionária
$\tilde{i}_f$	Densidade de corrente faradaica oscilante
$i_k$	Densidade de corrente cinética
$i_l$	Densidade de corrente limite

$i_R$	Densidade de corrente do anel
$i'_1$	Densidade de corrente associada à RRO via 4 elétrons após o tratamento matemático
$i'_2$	Densidade de corrente associada à formação de intermediário da reação após o tratamento matemático
$i'_3$	Densidade de corrente associada à redução do intermediário da reação após o tratamento matemático
$i'_{3k}$	Densidade de corrente cinética da redução do intermediário
$I$	Número imaginário
$J$	Coefficiente linear
$J_i(x)$	Fluxo da espécie "i" a uma distância "x" da superfície
$k_1$	Constante de velocidade associada à RRO via 4 elétrons
$k_2$	Constante de velocidade associada à formação de intermediário da reação
$k_3$	Constante de velocidade associada à redução do intermediário da reação
$k'_1$	Constante de velocidade associada à RRO via 4 elétrons após o tratamento matemático
$k'_2$	Constante de velocidade associada à formação de intermediário da reação após o tratamento matemático
$k'_3$	Constante de velocidade associada à redução do intermediário da reação após o tratamento matemático
$k_e$	Condutividade iônica efetiva
$k_s$	Condutividade eletrônica efetiva
$L$	Espessura do eletrodo
$n$	Número de elétrons
$N$	Fator de coleção do eletrodo
$p$	Pressão

$R$	Constante dos gases reais
$R_{ct}$	Resistência de transferência de carga
$R_p$	Resistência dos poros
$R_s$	Resistência da solução
$R_{tm}$	Resistência de transporte de massa
$S$	Coefficiente angular
$T$	Temperatura
$V$	Volume
$w$	Velocidade de rotação do eletrodo
$Y_f^{-1}$	Admitância faradaica
$z_i$	Carga da espécie "i"
$v(x)$	Velocidade de movimento ao longo do eixo "x"
$\mu(x)$	Viscosidade do líquido
$\vec{f}$	Vetor força exercida sobre o líquido
$\nu$	Viscosidade cinemática da solução
$\tilde{i}_f$	Densidade de corrente faradaica oscilante
$\eta$	Sobrepotencial
$\tilde{\eta}$	Sobrepotencial oscilante
$\bar{\theta}$	Grau de recobrimento estacionário do intermediário
$\theta_k$	Grau de recobrimento da espécie "k"
$\tilde{\theta}_k$	Grau de recobrimento oscilatório da espécie "k"
$\beta$	Coefficiente de transferência
$\bar{i}_f$	Densidade de corrente faradaica estacionária
$\Gamma$	Número Total de sítios ativos
$\omega$	Frequência de perturbação

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>17</b>
1.1	Fe-N-C PARA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO . . . . .	17
1.2	TRANSPORTE DE MASSA . . . . .	21
1.2.1	PROCESSO HIDRODINÂMICO . . . . .	21
1.2.2	ELETRODO DISCO-ANEL ROTATÓRIO . . . . .	22
1.3	MODELO CINÉTICO - DOMÍNIO DE TEMPO . . . . .	23
1.3.1	MODELO DE DAMJANOVIC . . . . .	23
1.3.2	MODELO DE WORBLWA . . . . .	24
1.3.3	TRATAMENTO MATEMÁTICO DO MODELO DE DAMJANOVIC . . . . .	25
1.3.4	ORDEM DE REAÇÃO . . . . .	27
1.4	MODELO CINÉTICO - DOMÍNIO DE FREQUÊNCIA . . . . .	27
1.4.1	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA . . . . .	27
1.4.2	MECANISMO DE REAÇÃO DA REDUÇÃO DE OXIGÊNIO . . . . .	28
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>34</b>
2.1	OBJETIVO GERAL . . . . .	34
2.2	OBJETIVO ESPECÍFICO . . . . .	34
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>35</b>
3.1	SÍNTESE DO CATALISADOR Fe-N-C . . . . .	35
3.2	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR Fe-N-C . . . . .	35
3.3	INVESTIGAÇÃO ELETROQUÍMICA . . . . .	35
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>37</b>
4.1	REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO . . . . .	37
4.2	MODELO CINÉTICO - DOMÍNIO DE TEMPO . . . . .	44
4.2.1	MODELO DE DAMJANOVIC . . . . .	44
4.2.2	MODELO DE WORBLWA . . . . .	46
4.2.3	PADRONIZAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DA HPRR . . . . .	50
4.3	MECANISMO REACIONAL . . . . .	55
4.3.1	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA . . . . .	55
4.3.2	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO MOLECULAR NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO . . . . .	57
4.3.3	OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS . . . . .	58
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>64</b>

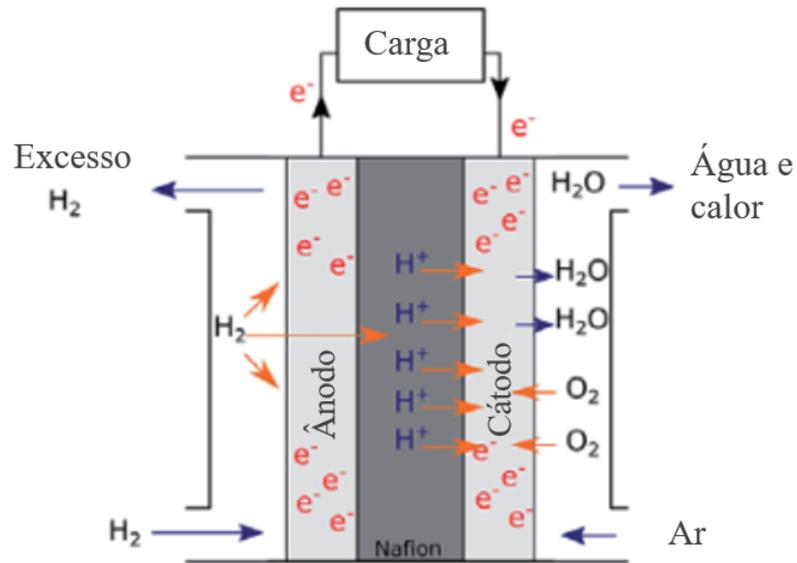
# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Fe-N-C PARA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO

Devido ao aumento da demanda global por energia causado pelo crescimento populacional, industrial e tecnológico nos últimos anos, há um grande interesse em sistemas de conversão de energia para atender ao consumo e reduzir a dependência de fontes não renováveis [9, 16]. Os combustíveis fósseis, responsáveis por cerca de 85 % da energia mundial, estão associados a problemas ambientais significativos, como mudanças climáticas, poluição do ar e chuva ácida [31]. Nos últimos anos, métodos de geração de energia elétrica a partir de fontes renováveis, como solar e eólica, têm recebido atenção crescente, levando a esforços intensificados em pesquisa e desenvolvimento em setores industriais e de mobilidade [33].

Entre as diversas formas de obtenção de energia renovável, os métodos de armazenamento e conversão de energia química em elétrica têm sido enfatizados. Devido ao movimento ordenado de elétrons, os sistemas de conversão eletroquímica de energia são os mais propícios para aplicação em fontes de energia renovável, proporcionando uma conversão eficiente de energia e redução de perdas durante o processo. A célula a combustível destaca-se como uma opção limpa e renovável, contribuindo para a redução da poluição derivada da queima de combustíveis fósseis [29]. Para esses sistemas de conversão de energia, temos a célula a combustível com membranas trocadoras de prótons (PEMFCs), onde ocorrem as reações de redução de oxigênio (RRO) e oxidação de hidrogênio (ROH) nos compartimentos catódico e anódico, respectivamente, conforme mostrado na Figura 1 [26]. Durante o funcionamento, o hidrogênio molecular é oxidado à próton, transferindo elétrons para o cátodo, onde o oxigênio molecular é reduzido por esses elétrons ao se combinar com os prótons do meio, que são reabastecidos pelos prótons que atravessam a membrana. No entanto, há uma perda significativa de energia (aproximadamente 70 %) devido à lenta reação de redução de oxigênio no eletrodo positivo (cátodo), atribuída ao alto sobrepotencial e à dificuldade na quebra da ligação O = O, cuja energia de ligação é de  $498 \text{ kJ mol}^{-1}$ , resultando em uma limitação do sistema devido à baixa velocidade de reação, cerca de 6 vezes mais lenta que a ROH [16].

Figura 1: Representação do funcionamento de um PEMFCs.



Fonte: Adaptado [26]

Eletrocatalisadores são utilizados para reduzir o sobrepotencial durante a RRO, favorecendo a reação pelo caminho de menor energia, aumentando a velocidade da reação e, conseqüentemente, a eficiência de conversão de energia em células a combustível. Dentre os eletrocatalisadores, aqueles compostos por platina metálica ou ligas de platina apresentam maior atividade catalítica para a RRO [9, 32]. A alta atividade está relacionada à energia de adsorção de oxigênio molecular e à densidade de corrente de troca na faixa de  $10^{-7}$  A  $cm^{-2}$  para platina metálica e  $10^{-8}$  e  $10^{-9}$  A  $cm^{-2}$  para ligas de platina [29, 36, 37]. No entanto, o elevado custo e a escassez desses catalisadores constituem um problema econômico na aplicação em sistemas eletroquímicos, sendo responsáveis por cerca de 36-56 % do custo da PEMFCs [16]. Além disso, observa-se a despolarização de células a combustível de álcool direto associada ao "crossover" em membranas trocadoras de prótons, em que o álcool difunde do compartimento anódico e sofre oxidação química no compartimento catódico, constituído de eletrodos de platina, reduzindo a eficiência da RRO juntamente com o envenenamento dos sítios catalíticos pelo monóxido de carbono, proveniente da eletro-oxidação incompleta de metanol ou etanol [9, 29]. Portanto, nos últimos anos, diversos grupos de pesquisa têm se dedicado ao estudo de eletrocatalisadores livres de metais nobres e tolerantes ao metanol e monóxido de carbono, a fim de solucionar o problema econômico, uma vez que o cátodo utiliza aproximadamente 80 % da platina em células a combustível, e o envenenamento dos sítios ativos [10].

Dentre os catalisadores livres de metais nobres, os catalisadores "single-atom"(SACs) tem atraído muita atenção dos pesquisadores [33]. Devido à sua boa condutividade, dispersão, fácil

preparação, diversidade e baixo custo, possui aplicações como eletrocatalisador onde apresenta propriedades para atuar em eletro e fotorreações [33, 16].

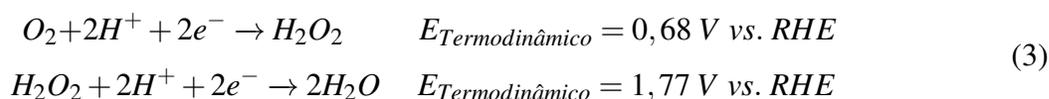
Eletrocatalisadores SACs sintetizados a partir da pirólise de carbono dopado com metal de transição e nitrogênio (M-N-C) têm se demonstrado promissores para a RRO. Dentre os metais de transição, o Fe e o Co são os mais atrativos devido ao seu baixo custo e elevada abundância na crosta terrestre [6]. O Fe-N-C apresenta estabilidade, alta atividade catalítica para RRO e tolerância ao envenenamento por metanol/CO proveniente do "crossover", sendo, assim, um dos materiais mais promissores para substituir a platina em células a combustível. Sua alta atividade catalítica está relacionada com a variação da densidade eletrônica no centro metálico devido à deficiência de elétrons- $\pi$  no suporte de matriz de carbono, ao deslocamento anódico do potencial redox do íon metálico e à redução da energia do orbital eg ( $d_{z^2}$ ), favorecendo a adsorção de  $O_2$  e de intermediários pela maior interação entre o orbital  $\sigma$  do oxigênio e o eg ( $d_{z^2}$ ) do centro metálico [25]. Ainda que o Fe-N-C contenha  $FeN_x$  como sítio ativo e seja considerado um dos materiais livres de platina mais promissores, seu desempenho ainda é inferior aos materiais de platina em células a combustível trocadora de próton [18]. Dessa forma, tais catalisadores ainda requerem aprimoramentos específicos, e o estudo cinético do mecanismo da RRO sobre Fe-N-C é essencial para o aperfeiçoamento desses catalisadores.

Dentre os aperfeiçoamentos relevantes para o Fe-N-C, destaca-se a sua estabilidade em baixos pH. Em meio ácido saturado por oxigênio molecular, pode ocorrer a formação de peróxido de oxigênio como intermediário da reação. Em elevados potenciais, os sítios de cátions de ferro e o sítio ativo para a RRO ( $FeN_x$ ) podem reagir com o peróxido de oxigênio, resultando como produto os radicais; superóxido ( $\bullet O_2^-$ ), hidroxila ( $\bullet OH$ ) e hidroperóxidos ( $\bullet OOH$ ). Os radicais são muito reativos e corroem a matriz de carbono do catalisador, destruindo os sítios  $FeN_x$  e formando óxido de ferro ( $FeO_x$ ), inativo para RRO, reduzindo a atividade do catalisador para a RRO [13, 22, 27]. Além da degradação em meio ácido, foram observados quedas de atividades do catalisador armazenado em compartimento com ar atmosférico devido à adsorção de água ou espécies de oxigênio na superfície do carbono. Essa adsorção promove a modificação da estrutura eletrônica do  $FeN_x$ , reduzindo a atividade do Fe-N-C para a RRO [3, 5].

Em solução, a RRO ocorre devido a vários passos, incluindo a difusão de oxigênio molecular do seio da solução para a superfície do eletrodo, a adsorção de oxigênio molecular no sítio ativo do eletrodo, o transporte de carga do ânodo para cátodo, a quebra da ligação O=O, a transferência eletrônica para o oxigênio molecular e a dessorção do produto da reação.

Em meio ácido, a RRO pode ocorrer via 4 elétrons, com água como produto (Equação 1), via 2 elétrons, com peróxido de hidrogênio como produto (Equação 2), ou via 2x2 com 2 etapas

para reduzir completamente o oxigênio molecular à água (Equação 3).



Com base no estudo computacional de distribuição da densidade de carga, há duas possibilidades de adsorção do oxigênio molecular na superfície de materiais [11, 16]. A primeira é conhecida como modelo de Yeager, onde os dois átomos de oxigênio estão coordenados ao mesmo sítio do eletrodo. A segunda é o modelo de Pauling, onde apenas 1 átomo de oxigênio é coordenado perpendicularmente ao sítio do eletrodo.

Para avaliar a atividade catalítica de novos catalisadores, são comumente utilizados eletrodos disco rotatório (RDE) para a avaliação catalítica do material em solução eletrolítica. A vantagem da utilização de eletrodos rotatórios é o controle da camada hidrodinâmica em solução, favorecendo a obtenção do estado estacionário. Um dos métodos de preparação consiste na deposição de uma dispersão de catalisador, como Fe-N-C, na superfície do disco rotatório, resultando em uma camada uniforme. [24, 28].

Observava-se que a via de reação para a RRO é influenciada pela carga de catalisador presente no eletrodo. Uma baixa carga favorece a reação via formação de peróxido de hidrogênio (podendo ocorrer via Equação 2 ou 3), enquanto que, uma alta carga de catalisador favorece a reação via  $4e^-$  (Equação 1), cuja via é de maior interesse para sistemas de conversão de energia. Além disso, o aumento da carga de catalisador promove o aumento da densidade de corrente faradaica devido ao aumento do número de sítios ativos disponíveis e um deslocamento positivo do potencial "onset", reduzindo o sobrepotencial necessário para o início da reação, favorecendo a RRO com um menor custo energético [4].

Devido ao mecanismo de reação da RRO, eletrodos disco-anel rotatório (RRDE) são comumente utilizados para o estudo cinético da RRO. O RRDE possibilita a medida de formações de intermediário devido à aplicação de diferentes potenciais no disco e anel do eletrodo. Devido a isso, em reações como a RRO, a utilização de RRDE é mais vantajosa do que o RDE.

Neste trabalho, realizamos uma avaliação eletroquímica do catalisador Fe-N-C para a RRO em meio ácido. Inicialmente, abordamos o formalismo do processo hidrodinâmico em solução e

sua aplicabilidade para resolver as equações provenientes do transporte de massa em sistemas que envolvem RRDE. Em seguida, apresentamos os modelos cinéticos de Damjonovic e Worblowa para a RRO. Ambos os modelos consideram a RRO no estado estacionário e são empregados para obter informações sobre as constantes de velocidade de cada via. Ao entrar nas medidas no domínio de frequência, apresentamos o formalismo para a espectroscopia de impedância eletroquímica e sua aplicação para descrever as funções de transferência para o processo eletroquímico. Por fim, propomos um mecanismo reacional com base nas informações obtidas dos modelos cinéticos.

## 1.2 TRANSPORTE DE MASSA

### 1.2.1 PROCESSO HIDRODINÂMICO

O efeito de transporte de massa em solução tem um impacto significativo na resposta da densidade de corrente faradaica e pode ocorrer por meio de três mecanismos principais: (i) migração, envolvendo íons em um gradiente de potencial elétrico; (ii) difusão, relacionada a espécies em um gradiente de potencial químico; e (iii) convecção, caracterizada pelo movimento ou transporte hidrodinâmico. Essa relação pode ser expressa pela equação de Nernst-Planck [1, 2]. Para o caso unidimensional, a equação pode ser expressa da seguinte forma:

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_i v(x) \quad (4)$$

em que,  $J_i(x)$  representa o fluxo de uma espécie "i" ( $mol\ s^{-1}\ cm^{-2}$ ) a uma distância "x" da superfície do eletrodo,  $D_i$  é a coeficiente de difusão da espécie,  $\frac{\partial C_i(x)}{\partial x}$  é o gradiente de concentração (difusão),  $\frac{\partial \phi(x)}{\partial x}$  é o gradiente de potencial elétrico (migração),  $z_i$  é a carga da espécie, F é a constante de Faraday, R a constante dos gases, T a temperatura em Kelvin e  $v(x)$  é a velocidade de movimento da espécie ao longo dos eixos (convecção).

Com o objetivo de simplificar o sistema em estudo, é possível negligenciar alguns termos, como, por exemplo, a migração ao utilizar um eletrólito de suporte inerte e a convecção ao evitar movimentos e vibrações na célula eletroquímica. No entanto, em alguns casos, é necessário considerar o processo convectivo em solução.

Ao considerar um líquido incompressível, onde a densidade do líquido permanece constante ao longo do espaço e do tempo, podemos representar a velocidade do fluido ( $v$ ) da seguinte forma:

$$\nabla \vec{v} = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (5)$$

onde, essa equação expressa a lei de conservação de matéria [14].

O fluxo de movimento para esses líquidos pode ser expresso pela equação de Navier-Stokes:

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -grad p + \mu \Delta v + \vec{f} \quad (6)$$

em que,  $\rho$  é a densidade do líquido,  $p$  é a pressão,  $\mu$  é a viscosidade do líquido e  $\vec{f}$  é o vetor que representa uma força de volume exercida externamente sobre o líquido [14, 35].

O entendimento do fluxo das espécies em solução é de grande interesse, uma vez que amplia a compreensão do sistema em estudo e possibilita a formulação de modelos cinéticos utilizando o transporte de massa em solução.

### 1.2.2 ELETRODO DISCO-ANEL ROTATÓRIO

A solução da equação de Navier-Stokes pode ser obtida para sistemas que consistem em um disco infinitamente largo rotacionando em um meio viscoso. Partindo de soluções prévias para essa equação, Levich propôs uma equação de densidade de corrente faradaica limite para um sistema completamente limitado pelo processo de transporte de massa:

$$i_l = 0.620nFAD_i^{\frac{2}{3}} \nu^{\frac{-1}{6}} c_{\infty} w^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

em que,  $i_l$  é a corrente limite,  $n$  o número de elétrons envolvido,  $A$  é área do eletrodo,  $\nu$  é a viscosidade cinemática da solução,  $c_{\infty}$  a concentração no seio da solução e  $w$  a velocidade de rotação do eletrodo em solução [14, 35].

Dessa forma, a resposta da densidade de corrente faradaica em um sistema que utiliza o eletrodo de disco anel rotatório é diretamente proporcional à velocidade de rotação do eletrodo, devido à influência positiva do processo hidrodinâmico em solução. Quando ocorre um regime misto entre o transporte de massa e a transferência de carga, a densidade de corrente faradaica total ( $i_f$ ) pode ser expressa como a soma harmônica da densidade de corrente cinética ( $i_k$ ) e da densidade de corrente limite, conforme estabelecido na equação de Koutechý-Levich (KL) [19, 20, 35];

$$\frac{1}{i_f} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_l} \quad (8)$$

Substituindo a equação de Levich na equação de Koutechý-Levich, obtemos;

$$\frac{1}{i_f} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.620nFAD_i^{\frac{2}{3}} \nu^{\frac{-1}{6}} c_{\infty} w^{\frac{1}{2}}} \quad (9)$$

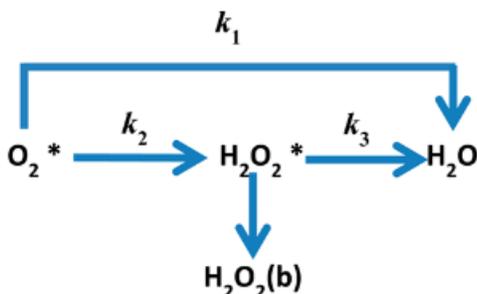
Portanto, ao extrapolar  $w$  para zero no gráfico de  $i_f^{-1}$  versus  $w^{\frac{-1}{2}}$ , podemos obter  $i_k$ , que corresponde à densidade de corrente associada à transferência de carga sem o efeito do transporte de massa. A obtenção de  $i_k$  é de grande relevância na investigação e proposta do mecanismo reacional, uma vez que está relacionada com a curva e o coeficiente de Tafel.

## 1.3 MODELO CINÉTICO - DOMÍNIO DE TEMPO

### 1.3.1 MODELO DE DAMJANOVIC

Entre os modelos propostos para a reação de redução de oxigênio (RRO), o modelo de Damjanovic é considerado o mais fundamental e amplamente utilizado como base para modelos mais refinados, como o modelo de Worblowa. No modelo de Damjanovic, a RRO pode ocorrer por três caminhos: (i) via direta, que envolve quatro transferências eletrônicas e a redução direta do  $O_2$  para  $H_2O$ , (ii) via em série, que envolve a formação de  $H_2O_2$  como intermediário devido a duas transferências eletrônicas, seguida de sua redução para  $H_2O$  por mais duas transferências eletrônicas, e (iii) via em paralelo, onde ambas as vias (i) e (ii) ocorrem simultaneamente.

Figura 2: Representação do modelo proposto por Damjanovic.  $k_1, k_2$  e  $k_3$  são as constantes de velocidade das reações associadas a cada etapa da redução. \* e b indicam a superfície do eletrodo e o seio da solução, respectivamente.



Fonte: Referência [20].

Hsueh propôs um método para o estudo cinético da RRO que se baseia no processo hidrodinâmico do RRDE e no modelo de Damjanovic para a RRO [19, 20]. Esse método permite a obtenção das constantes de velocidade associadas a cada via de reação por meio das seguintes equações:

$$Z_{H_2O_2} = 0.2D_{H_2O_2}^{\frac{2}{3}}v^{\frac{-1}{6}} \quad (10)$$

$$Z_{O_2} = 0.2D_{O_2}^{\frac{2}{3}}v^{\frac{-1}{6}} \quad (11)$$

$$\frac{i_D}{i_R} = \frac{1}{N} \left[ \left(1 + 2\frac{k_1}{k_2}\right) + \left(\frac{2k_3(1 + \frac{k_1}{k_2})}{Z_{H_2O_2}}\right) w^{\frac{-1}{2}} \right] \quad (12)$$

$$\frac{i_{DL}}{i_{DL} - i_D} = 1 + \frac{k_1 + k_2}{Z_{O_2}} w^{\frac{-1}{2}} \quad (13)$$

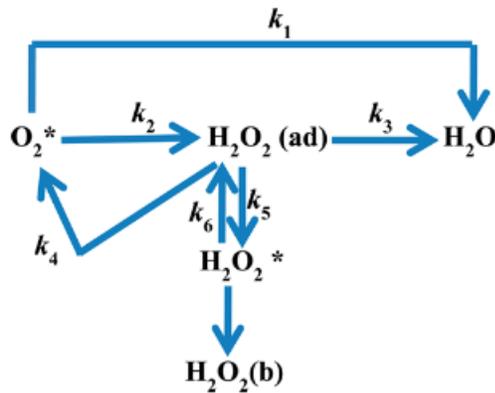
onde  $i_D$  é a densidade de corrente no disco,  $i_R$  é a densidade de corrente no anel,  $i_{DL}$  é a densidade de corrente limite no disco,  $N$  é o fator de coleção do eletrodo e  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$  são as constantes de velocidade do mecanismo direto, série e paralelo, respectivamente [12, 20].

Obtemos as constantes de velocidade ao aplicarmos esse modelo proposto nos dados dos experimentos realizados para a RRO.

### 1.3.2 MODELO DE WORBLWA

Com base no modelo de Damjanovic, Worblwa aprimorou o modelo, adicionando a decomposição do  $H_2O_2$  como intermediário de reação e o equilíbrio entre a adsorção e dessorção de  $H_2O_2$  no sítio catalítico do catalisador [20].

Figura 3: Representação do modelo proposto por Worblwa.  $k_4$ ,  $k_5$  e  $k_6$  são as constantes de velocidade da decomposição do  $H_2O_2$ , dessorção e adsorção de  $H_2O_2$ , respectivamente. \* e b indicam a superfície do eletrodo e o seio da solução, respectivamente.



Fonte: Referência [20].

O estudo cinético desse modelo é similar ao do modelo de Damjanovic, no entanto, a apre-

senta uma pequena modificação na Equação 12:

$$\frac{i_D}{i_R} = \frac{1}{N} \left[ \left(1 + 2\frac{k_1}{k_2}\right) + A' + \left(\frac{Ak_6}{Z_{H_2O_2}}\right)w^{-\frac{1}{2}} \right] \quad (14)$$

onde  $A' = \frac{2k_1k_3}{k_2k_5} + \frac{2k_3}{k_5}$ ,  $k_5$  e  $k_6$  são as constantes de velocidade de dessorção e adsorção do  $H_2O_2$ , respectivamente [20].

A partir do coeficiente linear (J) e angular (S) da curva da Equação 14, podemos expressar suas relações pela seguinte equação,

$$NJ = \left(1 + 2\frac{k_1}{k_2}\right) + \frac{Z_{H_2O_2}}{k_6}NS \quad (15)$$

Assim para o modelo de Damjanovic, obtemos os parâmetros cinéticos para o modelo de Worblowa ao aplicarmos os tratamentos matemáticos aos dados obtidos dos experimentos da RRO.

### 1.3.3 TRATAMENTO MATEMÁTICO DO MODELO DE DAMJANOVIC

O modelo matemático desenvolvido por Hsueh possui algumas aproximações, e para se obter a Equação 13, não é considerado o transporte de massa do  $O_2$  e  $H_2O_2$ , além de considerar  $i_R \ll i_D$ . No entanto, se a formação de peróxido for muito grande, essa relação pode não ser verdadeira, o que pode levar a equívocos na determinação de constante de velocidade e, portanto, no modelo cinético da reação.

Podemos obter a porcentagem de  $H_2O_2$  formado e o número de elétrons envolvidos na reação,  $n$ , pelas seguintes equações [4, 23]:

$$H_2O_2\% = 200 \frac{i_R}{Ni_D + i_R} \quad (16)$$

$$n = 4 \frac{i_D}{i_D + \frac{i_R}{N}} \quad (17)$$

Foi desenvolvido um tratamento matemático para o modelo de Damjanovic, com o objetivo de obter as constantes de velocidade com o menor erro possível. Para isso, é realizada a padronização da constante de velocidade associada à reação de redução de peróxido de hidrogênio (HPRR) [19]. Chamamos essa constante de velocidade como  $k_3'$  e podemos obtê-la utilizando a equação de

Koutechý-Levich para a HPRR;

$$\frac{1}{i'_3} = \frac{1}{i'_{3k}} + \frac{1}{i'_2} \quad (18)$$

em que  $i'_3$  é a densidade de corrente individual associada a redução de peróxido de hidrogênio,  $i'_{3k}$  é a densidade de corrente cinética da redução de peróxido de hidrogênio e o termo  $\frac{1}{i'_2}$  expressa a densidade de corrente limite associada ao transporte de massa de  $H_2O_2$ .

Partindo da Equação 9, ao extrapolarmos a velocidade de rotação ao infinito, a camada de difusão de Nernst ( $\delta$ ) tende a zero, Equação 19, e a densidade de corrente difusional tende ao infinito.

$$\delta = 1.61D^{\frac{1}{3}}\nu^{\frac{-1}{6}}\omega^{\frac{-1}{2}} \quad (19)$$

Dessa forma, podemos obter  $i'_{3k}$  a partir do coeficiente linear da Equação 19. Sabendo que  $i'_{3k}$  pode ser expressa por;

$$i'_{3k} = 2AFk'_3c^*_{H_2O_2} \quad (20)$$

onde  $c^*_{H_2O_2}$  é a concentração de peróxido de hidrogênio na superfície do eletrodo, podemos obter o valor da constante de velocidade associada à reação de redução de hidrogênio padronizada.

A partir de  $k'_3$ , obtemos as densidades de corrente individual pelas seguintes equações;

$$i'_1 = i_D - \sqrt{\left(\frac{i_R}{N}\right)^2 \left(1 + \frac{4k'_3}{Z_{H_2O_2}w^{\frac{1}{2}}}\right)} \quad (21)$$

$$i'_2 = \frac{1}{2} \left( \frac{i_R}{N} + \sqrt{\left(\frac{i_R}{N}\right)^2 \left(1 + \frac{4k'_3}{Z_{H_2O_2}w^{\frac{1}{2}}}\right)} \right) \quad (22)$$

$$i'_3 = \frac{1}{2} \left( -\frac{i_R}{N} + \sqrt{\left(\frac{i_R}{N}\right)^2 \left(1 + \frac{4k'_3}{Z_{H_2O_2}w^{\frac{1}{2}}}\right)} \right) \quad (23)$$

Para obtermos os parâmetros cinéticos da primeira e segunda via, convertermos as densida-

des de corrente individual em constantes de velocidade a partir das seguintes equações;

$$\frac{1}{k_1'} = \frac{4AFc_{O_2}}{i_1'} - \frac{1 + \frac{2i_2'}{i_1'}}{Z_{O_2}w^{\frac{1}{2}}} \quad (24)$$

$$k_2' = \frac{2i_2'}{i_1'}k_1' \quad (25)$$

### 1.3.4 ORDEM DE REAÇÃO

Obtemos a ordem de reação a partir dos valores da densidade de corrente no disco do eletrodo;

$$i_D = nFAk(1 - \theta)e^{-\beta b\eta}[c_{O_2}(0)]^m = nFAk(1 - \theta)e^{-\beta b\eta}[c_{O_2}(1 - \frac{i_D}{i_R})]^m \quad (26)$$

em que m é a ordem de reação e  $c_{O_2}$  a concentração de oxigênio molecular no seio da solução.

Aplicando a função logarítmica, obtemos;

$$\log i_D = \log(nFAk(1 - \theta)e^{-\beta b\eta}c_{O_2}) + m \log[1 - \frac{i_D}{i_R}] \quad (27)$$

Portanto, obtemos a ordem de reação a partir do coeficiente angular da curva  $\log i_D$  vs.  $\log[1 - \frac{i_D}{i_R}]$ .

## 1.4 MODELO CINÉTICO - DOMÍNIO DE FREQUÊNCIA

### 1.4.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica eletroquímica de grande relevância no estudo de reações eletroquímicas interfaciais. A partir da EIE, pode-se avaliar os efeitos de potencial elétrico, concentração superficial, adsorção e grau de recobrimento do sistema estudado. Tais informações contribuem para a proposição de mecanismo reacional e obtenções de parâmetros cinéticos [21].

Com base nas etapas elementares da reação estudada, obtêm-se as respectivas constantes de velocidade para cada etapa. Partindo da equação de Butler-Volmer e das isothermas de adsorção, estabelece-se a relação entre densidade de corrente e potencial e assim como o grau de recobrimento

das espécies adsorvidas.

Considerando a perturbação do potencial oscilatório, os dados no estado oscilatório são relacionados com os dados no estado estacionário. Por meio de diferentes frequências de perturbação, é possível analisar separadamente as etapas mais rápidas e mais lentas, proporcionando um melhor entendimento do sistema. A difusão de espécies em solução é representada a partir da lei de Fick junto com suas condições iniciais e de contorno. Relacionando a densidade de corrente faradaica oscilante e a perturbação no potencial, obtemos a impedância (ou admitância,  $Y_f^{-1}$ ) faradaica ( $Z_f$ ),

$$Z_f = Y_f^{-1} = \frac{\tilde{i}_f}{\tilde{E}} \quad (28)$$

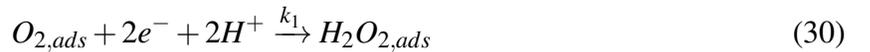
inserindo os termos oscilatórios e estacionários na expansão de Taylor:

$$\tilde{i}_f = \left( \frac{\partial \bar{i}_f}{\partial \eta} \right)_{c_i(0), \theta_k} \tilde{\eta} + \sum_i \left( \frac{\partial \bar{i}_f}{\partial c_i(0)} \right)_{\eta, c_{l,l \neq i}(0), \theta_k} \tilde{c}_i(0) + \sum_k \left( \frac{\partial \bar{i}_f}{\partial \theta_k} \right)_{\eta, c_i(0), \theta_{l,l \neq k}} \tilde{\theta}_k \quad (29)$$

onde  $\bar{i}_f$  é a densidade de corrente elétrica faradaica,  $\eta$  é o sobrepotencial,  $c_i(0)$  é a concentração da espécie  $i$  na superfície do eletrodo e  $\theta_k$  o grau de recobrimento da espécie  $k$  no estado estacionário. Os termos oscilatórios para esses parâmetros são representados por  $\tilde{i}_f$ ,  $\tilde{\eta}$ ,  $\tilde{c}_i(0)$  e  $\tilde{\theta}_k$  [1, 21]. Adicionando os termos de capacitância associadas ao sistema, obtêm-se as funções de transferências para o processo eletroquímico no domínio de frequência [8, 15, 21].

## 1.4.2 MECANISMO DE REAÇÃO DA REDUÇÃO DE OXIGÊNIO

O modelo cinético proposto para a RRO consiste em duas etapas elementares, cada uma com duas transferências eletrônicas:



Considerando a primeira etapa como limitante e irreversível, e aplicando a equação de Butler-Volmer, obtêm-se a densidade de corrente faradaica no estado estacionário:

$$\bar{i}_f = \bar{i}_1 + \bar{i}_2 + \bar{i}_3 = -nFk_1c_{O_2}(0)(1 - \bar{\theta})e^{-\beta b\eta} - nFk_2\bar{\theta}e^{-\beta b\eta} + nFk_{2b}(1 - \bar{\theta})e^{(1-\beta)b\eta} \quad (32)$$

em que  $n$  representa o número de elétrons envolvidos na etapa,  $F$  é a constante de Faraday,  $\beta$  é o coeficiente de transferência,  $b = \frac{RT}{F}$ ,  $R$  é a constante dos gases,  $T$  a temperatura em kelvin e o grau de recobrimento é em relação ao intermediário da reação ( $H_2O_{2,ads}$ ).

Reescrevendo a expansão de Taylor como:

$$\tilde{i}_f = \left( \frac{\partial \bar{i}_f}{\partial \eta} \right)_{c_{O_2}(0), \theta} \tilde{\eta} + \left( \frac{\partial \bar{i}_f}{\partial \theta} \right)_{\eta, c_{O_2}(0)} \tilde{\theta} + \left( \frac{\partial \bar{i}_f}{\partial c_{O_2}(0)} \right)_{\eta, \theta} \tilde{c}_{O_2}(0) \quad (33)$$

Resolvendo as equações diferenciais, obtemos:

$$\left( \frac{\partial \bar{i}_f}{\partial \eta} \right)_{c_{O_2}(0), \theta} = \frac{1}{R_{tc}} = nFk_1c_{O_2}(0)(1 - \bar{\theta})\beta be^{-\beta b\eta} + nFk_2\bar{\theta}\beta be^{-\beta b\eta} + nFk_{2b}(1 - \bar{\theta})(1 - \beta)be^{(1-\beta)b\eta} \quad (34)$$

$$\left( \frac{\partial \bar{i}_f}{\partial \theta} \right)_{\eta, c_{O_2}(0)} = nFk_1c_{O_2}(0)e^{-\beta b\eta} - nFk_2e^{-\beta b\eta} - nFk_{2b}e^{(1-\beta)b\eta} \quad (35)$$

$$\left( \frac{\partial \bar{i}_f}{\partial c_{O_2}(0)} \right)_{\eta, \theta} = -nFk_1(1 - \bar{\theta})e^{-\beta b\eta} \quad (36)$$

onde  $R_{tc}$  é a resistência de transferência de carga.

É possível relacionar o grau de recobrimento com a densidade de corrente faradaica. Considerando uma perturbação temporal no grau de recobrimento, temos:

$$\Gamma F \frac{\partial \theta}{\partial t} = -i_1 + i_2 + i_3 = nFk_1c_{O_2}(0)(1 - \theta)e^{-\beta b\eta} - nFk_2\theta e^{-\beta b\eta} + nFk_{2b}(1 - \theta)e^{(1-\beta)b\eta} \quad (37)$$

onde  $\Gamma$  é o número total de sítios termodinamicamente ativos. Sabemos que para o estado estacionário  $\frac{\partial \theta}{\partial t} = 0$ , obtemos a expressão para o grau de recobrimento no estado estacionário.

$$0 = -\bar{i}_1 + \bar{i}_2 + \bar{i}_3 = nFk_1c_{O_2}(0)(1 - \bar{\theta})e^{-\beta b\eta} - nFk_2\bar{\theta}e^{-\beta b\eta} + nFk_{2b}(1 - \bar{\theta})e^{(1-\beta)b\eta} \quad (38)$$

$$\bar{\theta}(nFk_1c_{O_2}(0)e^{-\beta b\eta} + nFk_2e^{-\beta b\eta} + nFk_{2b}e^{(1-\beta)b\eta}) = nFk_1c_{O_2}(0)e^{-\beta b\eta} + nFk_{2b}e^{(1-\beta)b\eta} \quad (39)$$

$$\bar{\theta} = \frac{nFk_1c_{O_2}(0)e^{-\beta b\eta} + nFk_{2b}e^{(1-\beta)b\eta}}{nFk_1c_{O_2}(0)e^{-\beta b\eta} + nFk_2e^{-\beta b\eta} + nFk_{2b}e^{(1-\beta)b\eta}} \quad (40)$$

Podemos estabelecer a relação da perturbação do grau de recobrimento em relação ao  $\bar{\theta}$ :

$$\tilde{\theta} = \theta \cdot e^{j\omega t} \quad (41)$$

$$\frac{\partial \tilde{\theta}}{\partial t} = \frac{\partial \theta e^{j\omega t}}{\partial t} = j\omega \theta e^{j\omega t} = j\omega \tilde{\theta} \quad (42)$$

onde  $\omega$  é a frequência da perturbação.

Considerando a perturbação na Equação 37, obtemos a seguinte relação:

$$\begin{aligned} \Gamma F \frac{\partial \tilde{\theta}}{\partial t} = \Gamma F j\omega \tilde{\theta} = -\tilde{i}_1 + \tilde{i}_2 + \tilde{i}_3 = & \left( -\frac{\partial \bar{i}_1}{\partial \eta} + \frac{\partial \bar{i}_2}{\partial \eta} + \frac{\partial \bar{i}_3}{\partial \eta} \right)_{c_{O_2}(0), \theta} \tilde{\eta} \\ & + \left( -\frac{\partial \bar{i}_1}{\partial \theta} + \frac{\partial \bar{i}_2}{\partial \theta} + \frac{\partial \bar{i}_3}{\partial \theta} \right)_{\eta, c_{O_2}(0)} \tilde{\theta} + \left( -\frac{\partial \bar{i}_1}{\partial c_{O_2}(0)} + \frac{\partial \bar{i}_2}{\partial c_{O_2}} + \frac{\partial \bar{i}_3}{\partial c_{O_2}} \right)_{\eta, \theta} \tilde{c}_{O_2}(0) \end{aligned} \quad (43)$$

$$\begin{aligned} \Gamma F j\omega \tilde{\theta} = & (-nFk_1c_{O_2}(0)(1-\bar{\theta})\beta be^{-\beta b\eta} + nFk_2\bar{\theta}\beta be^{-\beta b\eta} \\ & + nFk_{2b}(1-\bar{\theta})(1-\beta)be^{(1-\beta)b\eta})\tilde{\eta} - (nFk_1c_{O_2}(0)e^{-\beta b\eta} + nFk_2e^{-\beta b\eta} + nFk_{2b}e^{(1-\beta)b\eta})\tilde{\theta} \\ & + nFk_1(1-\bar{\theta})e^{-\beta b\eta}\tilde{c}_{O_2}(0) \end{aligned} \quad (44)$$

Reorganizando a equação, obtemos o grau de recobrimento oscilatório:

$$\begin{aligned} \tilde{\theta} = & \frac{(-nFk_1c_{O_2}(0)(1-\bar{\theta})\beta be^{-\beta b\eta} + nFk_2\bar{\theta}\beta be^{-\beta b\eta} + nFk_{2b}(1-\bar{\theta})(1-\beta)be^{(1-\beta)b\eta})\tilde{\eta}}{\Gamma F j\omega + nFk_1c_{O_2}(0)e^{-\beta b\eta} + nFk_2e^{-\beta b\eta} + nFk_{2b}e^{(1-\beta)b\eta}} \\ & + \frac{nFk_1(1-\bar{\theta})e^{-\beta b\eta}\tilde{c}_{O_2}(0)}{\Gamma F j\omega + nFk_1c_{O_2}(0)e^{-\beta b\eta} + nFk_2e^{-\beta b\eta} + nFk_{2b}e^{(1-\beta)b\eta}} \end{aligned} \quad (45)$$

Substituindo  $\tilde{\theta}$ , Equação 34 e Equação 35 na Equação 33:

$$\begin{aligned}
\tilde{i}_f = & \frac{1}{R_{tc}} \tilde{\eta} + \left( \frac{\partial \tilde{i}_f}{\partial \theta} \right)_{\eta, c_{O_2}(0)} \frac{(-nFk_1c_{O_2}(0)(1-\bar{\theta})\beta be^{-\beta b\eta} + nFk_2\bar{\theta}\beta be^{-\beta b\eta})\tilde{\eta}}{\Gamma Fj\omega + nFk_1c_{O_2}(0)e^{-\beta b\eta} + nFk_2e^{-\beta b\eta} + nFk_{2b}e^{(1-\beta)b\eta}} \\
& + \frac{(nFk_{2b}(1-\bar{\theta})(1-\beta)be^{(1-\beta)b\eta})\tilde{\eta}}{\Gamma Fj\omega + nFk_1c_{O_2}(0)e^{-\beta b\eta} + nFk_2e^{-\beta b\eta} + nFk_{2b}e^{(1-\beta)b\eta}} \\
& + \left( \frac{\partial \tilde{i}_f}{\partial \theta} \right)_{\eta, c_{O_2}(0)} \frac{nFk_1(1-\bar{\theta})e^{-\beta b\eta}\tilde{c}_{O_2}(0)}{\Gamma Fj\omega + nFk_1c_{O_2}(0)e^{-\beta b\eta} + nFk_2e^{-\beta b\eta} + nFk_{2b}e^{(1-\beta)b\eta}} \\
& - nFk_1(1-\bar{\theta})e^{-\beta b\eta}\tilde{c}_{O_2}(0) \quad (46)
\end{aligned}$$

Sabemos pela Equação 28 que  $Z_f = \frac{\tilde{\eta}}{\tilde{i}_f}$ , dividindo a equação acima por  $\tilde{i}_f$  e utilizando a relação apresentada, temos:

$$\begin{aligned}
1 = & \frac{1}{R_{tc}} Z_f + \left( \frac{\partial \tilde{i}_f}{\partial \theta} \right)_{\eta, c_{O_2}(0)} \frac{(-nFk_1c_{O_2}(0)(1-\bar{\theta})\beta be^{-\beta b\eta} + nFk_2\bar{\theta}\beta be^{-\beta b\eta})Z_f}{\Gamma Fj\omega + nFk_1c_{O_2}(0)e^{-\beta b\eta} + nFk_2e^{-\beta b\eta} + nFk_{2b}e^{(1-\beta)b\eta}} \\
& + \frac{(nFk_{2b}(1-\bar{\theta})(1-\beta)be^{(1-\beta)b\eta})Z_f}{\Gamma Fj\omega + nFk_1c_{O_2}(0)e^{-\beta b\eta} + nFk_2e^{-\beta b\eta} + nFk_{2b}e^{(1-\beta)b\eta}} \\
& + \left( \frac{\partial \tilde{i}_f}{\partial \theta} \right)_{\eta, c_{O_2}(0)} \frac{nFk_1(1-\bar{\theta})e^{-\beta b\eta}}{\Gamma Fj\omega + nFk_1c_{O_2}(0)e^{-\beta b\eta} + nFk_2e^{-\beta b\eta} + nFk_{2b}e^{(1-\beta)b\eta}} \frac{\tilde{c}_{O_2}(0)}{\tilde{i}_f} \\
& + (-nFk_1(1-\bar{\theta})e^{-\beta b\eta}) \frac{\tilde{c}_{O_2}(0)}{\tilde{i}_f} \quad (47)
\end{aligned}$$

Podemos escrever a impedância faradaica como,

$$\begin{aligned}
Z_f = & \frac{1 + [nFk_1(1-\bar{\theta})e^{-\beta b\eta} - \frac{nFk_1(1-\bar{\theta})e^{\beta b\eta}}{\Gamma Fj\omega + nFk_1c_{O_2}(0)e^{-\beta b\eta} + nFk_2e^{-\beta b\eta} + nFk_{2b}e^{(1-\beta)b\eta}} \left( \frac{\partial \tilde{i}_f}{\partial \theta} \right)_{\eta, c_{O_2}(0)}] \frac{c_{\tilde{O}_2}(0)}{\tilde{i}_f}}{[\frac{1}{R_{tc}} + \frac{[-nFk_1c_{O_2}(0)(1-\bar{\theta})\beta be^{-\beta b\eta} + nFk_2\bar{\theta}\beta be^{-\beta b\eta} + nFk_{2b}(1-\bar{\theta})(1-\beta)be^{(1-\beta)b\eta}] \left( \frac{\partial \tilde{i}_f}{\partial \theta} \right)_{\eta, c_{O_2}(0)}}{\Gamma Fj\omega + nFk_1c_{O_2}(0)e^{-\beta b\eta} + nFk_2e^{-\beta b\eta} + nFk_{2b}e^{(1-\beta)b\eta}}]} \quad (48)
\end{aligned}$$

Considerando a primeira lei de Fick para o processo difusional independente do tempo, podemos expressar a densidade de corrente faradaica oscilatória para a RRO da seguinte forma:

$$\tilde{i}_f = -nFD_{O_2} \frac{\partial \tilde{c}}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (49)$$

onde  $D_{O_2}$  é a coeficiente de difusão do oxigênio molecular no meio [21].

Substituindo a densidade de corrente faradaica oscilatória no termo relacionado à difusão na impedância faradaica, obtemos:

$$\frac{\tilde{c}_{O_2}(0)}{\tilde{i}_f} = -\frac{1}{nFD_{O_2}} \frac{\tilde{c}_{O_2}(0)}{\left. \frac{\partial \tilde{c}}{\partial x} \right|_{x=0}} \quad (50)$$

Resolvemos essa equação utilizando duas substituições,  $\theta_i = \frac{\tilde{c}}{\tilde{c}_{O_2}(0)}$  e  $\xi = \frac{x}{\delta}$ , onde  $\delta$  é a camada de difusão hidrodinâmica. Derivando os dois termos e substituindo na Equação 50,

$$\frac{\tilde{c}_{O_2}(0)}{\tilde{i}_f} = -\frac{1}{nFD_{O_2}} \frac{\tilde{c}_{O_2}(0)}{\frac{\tilde{c}_{O_2}(0)\partial\theta_i}{\delta\partial\xi}} = -\frac{1}{nFD_{O_2}} \delta \frac{\partial\xi}{\partial\theta_i} \quad (51)$$

Segundo [21]:

$$\frac{\partial\xi}{\partial\theta_i} = \frac{\tanh\sqrt{\frac{j\omega\delta^2}{D_{O_2}}}}{\sqrt{\frac{j\omega\delta^2}{D_{O_2}}}} \quad (52)$$

Substituindo na Equação 51, obtemos:

$$\frac{\tilde{c}_{O_2}(0)}{\tilde{i}_f} = -\frac{1}{nFD_{O_2}} \frac{\tanh\sqrt{\frac{j\omega\delta^2}{D_{O_2}}}}{\sqrt{\frac{j\omega}{D_{O_2}}}} \quad (53)$$

Por fim, obtemos a equação da impedância faradaica substituindo Equação 35 e Equação 53 na Equação 48:

$$Z_f = \frac{1 + (nFk_1(1-\bar{\theta}))e^{-\beta b\eta} + \frac{(nFk_1(1-\bar{\theta})e^{\beta b\eta})(nFk_1c_{O_2}(0)e^{-\beta b\eta} - nFk_2e^{-\beta b\eta} - nFk_2be^{(1-\beta)b\eta})}{\Gamma Fj\omega + nFk_1c_{O_2}(0)e^{-\beta b\eta} + nFk_2e^{-\beta b\eta} + nFk_2be^{(1-\beta)b\eta}}}{\frac{1}{R_{fc}} + \frac{(-nFk_1c_{O_2}(0)(1-\bar{\theta})\beta be^{-\beta b\eta} + nFk_2\bar{\theta}\beta be^{-\beta b\eta} + nFk_2b(1-\bar{\theta})(1-\beta)be^{(1-\beta)b\eta})(nFk_1c_{O_2}(0)e^{-\beta b\eta} - nFk_2e^{-\beta b\eta} - nFk_2be^{(1-\beta)b\eta})}{\Gamma Fj\omega + nFk_1c_{O_2}(0)e^{-\beta b\eta} + nFk_2e^{-\beta b\eta} + nFk_2be^{(1-\beta)b\eta}}} \left( \frac{1}{nFD_{O_2}} \frac{\tanh\sqrt{\frac{j\omega\delta^2}{D_{O_2}}}}{\sqrt{\frac{j\omega}{D_{O_2}}}} \right) \quad (54)$$

Utilizamos a impedância faradaica e adicionamos as reatâncias capacitivas junto com as demais resistências, para obtermos a função de transferência do nosso sistema:

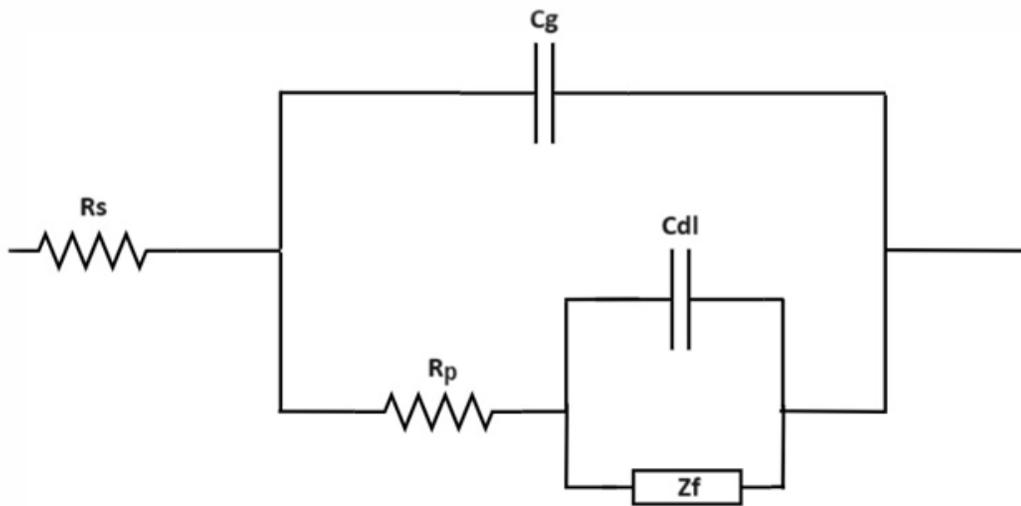
$$Z_{dl} = \frac{Z_f \left( \frac{1}{(-I\omega)C_{dl}} \right)}{Z_f + \left( \frac{1}{(-I\omega)C_{dl}} \right)} \quad (55)$$

$$Z_g = \frac{(R_p + Z_{dl}) \left( \frac{1}{(-i\omega)C_g} \right)}{R_p + Z_{dl} + \left( \frac{1}{(-i\omega)C_g} \right)} \quad (56)$$

em que  $C_{dl}$ ,  $C_g$ ,  $R_p$  e  $Z_{dl}$  e  $Z_g$  são, respectivamente, a capacitância da dupla camada elétrica, capacitância geométrica dos poros, resistência dos poros, função de transferência associada à dupla camada elétrica e ao poro do eletrodo.

Considerando a Equação 55, Equação 56 e a queda ôhmica ( $R_s$ ), podemos representar a função de transferência como um circuito elétrico na Figura 4. A  $Z_{dl}$  pode ser representada pela impedância faradaica em paralelo à capacitância da dupla camada elétrica na interface eletrodo-eletrólito.  $Z_g$  indica  $Z_{dl}$  em série com a resistência dos poros ( $R_p$ ), ambos em paralelo à capacitância geométrica dos poros. Por fim, é adicionada a resistência relacionada à queda ôhmica da solução em série com  $Z_g$ .

Figura 4: Representação do circuito elétrico associado a função de transferência do eletrodo de Fe-N-C.



Fonte: Do autor.

O eletrodo em estudo é baseado em um catalisador de Fe-N-C depositado em um material de suporte particulado (carbono vítreo), conferindo-lhe porosidade. A porosidade do eletrodo gera duas fases no material: a fase condutora iônica (eletrólito no interior dos poros) e a fase condutora eletrônica (material sólido). Além disso, há uma reação de transferência de carga entre essas fases e um gradiente de potencial dentro dos poros. Devido a esses efeitos, diversos autores propuseram o modelo de linha de transmissão [34].

Partindo de equações diferenciais e condições de contorno para eletrodos porosos, incorporamos a função de transferência dentro de uma linha de transmissão para eletrodos porosos e obtemos a linha de transmissão associada ao eletrodo,

$$Z_{eletrodo} = R_s + \frac{L}{(k_s + k_e)} \left( 1 + \frac{2 + \left(\frac{k_s}{k_e} + \frac{k_e}{k_s}\right) \cosh\left(L \sqrt{\frac{\left(\frac{1}{k_e} + \frac{1}{k_s}\right) \frac{Z_g}{a}}{L}}\right)}{L \sqrt{\frac{\left(\frac{1}{k_e} + \frac{1}{k_s}\right) \frac{Z_g}{a}}{L}} \sinh\left(\sqrt{\frac{\left(\frac{1}{k_e} + \frac{1}{k_s}\right) \frac{Z_g}{a}}{L}}\right)} \right) \quad (57)$$

onde  $k_e$ ,  $k_s$ ,  $L$ ,  $a$  e  $R_s$  são a condutividade iônica efetiva no interior dos poros, condutividade eletrônica efetiva, espessura do eletrodo,  $a = \frac{A_{particula}}{V_{eletrodo}}$ , onde  $A$  representa a área e  $V$  o volume da camada de catalisador no eletrodo de trabalho [34] e a resistência da solução, respectivamente.

Por fim, podemos obter os parâmetros cinéticos do mecanismo reacional utilizando um software matemático para adequar os parâmetros aos dados de impedância e de linha de transmissão.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar as propriedades catalíticas do Fe-N-C para a reação de redução de oxigênio e propor um mecanismo reacional em meio ácido.

### 2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- i) Síntese do catalisador Fe-N-C para a reação de redução de oxigênio;
- ii) Investigar as propriedades eletroquímicas do Fe-N-C em meio ácido;
- iii) Obter parâmetros cinéticos, utilizando domínio de tempo, da reação de redução de oxigênio catalisada pelo Fe-N-C;
- iv) Propor um mecanismo reacional em meio ácido utilizando a espectroscopia de impedância eletroquímica e modelo de linha de transmissão para eletrodo poroso;
- v) Ajustar os parâmetros cinéticos, utilizando domínio de frequência, com os dados experimentais e teóricos de impedância.

## 3 METODOLOGIA

### 3.1 SÍNTESE DO CATALISADOR Fe-N-C

A síntese do catalisador foi realizada e previamente detalhada em [27]. Resumidamente, 26 mg de nitrato de ferro(III) e 160 mg de fenantrolina foram dissolvidos em 50 mL de etanol absoluto. Posteriormente, a solução foi mantida sob agitação magnética e refluxo a 80 °C durante 1 h. Em seguida, foram adicionados 200 mg de carbono Black & Pears (Cabot Co.) e a suspensão foi mantida em agitação magnética a 80 °C durante 4 h. Após, o etanol foi evaporado lentamente a 80 °C, sob agitação, para impregnação de nitrato de ferro, e o material resultante foi mantido em estufa durante a noite. Por fim, o pó resultante foi submetido a tratamento térmico (pirólise) a 1050 °C, aquecimento de 5 °C  $min^{-1}$ , sob atmosfera de argônio durante 1 h, obtendo assim, átomos de ferro coordenados por nitrogênio na matriz de carbono contendo 1 % em massa de teor de Fe [27]. 1 mg desse catalisador foi adicionado em 200  $\mu L$  de álcool isopropílico anidro (Sigma Aldrich) e 10  $\mu L$  de Nafion (Sigma Aldrich). A tinta resultante foi sonicada por 40 minutos e 10  $\mu L$  foi depositado no carbono vítreo, obtendo assim, uma carga de catalisador de 238  $\mu g cm^{-2}$ .

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR Fe-N-C

A caracterização desse material foi realizada e previamente detalhada em [27]. O Fe-N-C é examinado por meio de microscopia de transmissão eletrônica (TEM) e espectroscopia de dispersão de raios X (X-EDS), e a caracterização é realizada com uma carga catalisadora de 600  $\mu g cm^{-2}$ . A análise de TEM revela a ausência de partículas e "clusters" de Fe, enquanto o X-EDS indica uma baixa porcentagem de teor de Fe, apenas 0,09 %.

### 3.3 INVESTIGAÇÃO ELETROQUÍMICA

Os estudos da RRO sob eletrodos de Fe-N-C foram realizados em uma célula eletroquímica composta por eletrodo saturado de calomelano (SCE) como eletrodo de referência, folha de platina como contra eletrodo, eletrodo disco-anel rotatório (RRDE) de carbono vítreo e platina, respectivamente, com 10  $\mu L$  da tinta de Fe-N-C como eletrodo de trabalho e solução eletrolítica de 0,5  $mol L^{-1} H_2SO_4$  (Sigma Aldrich), pH = 0,30. O disco e o anel do RRDE possui 0,2  $cm^2$  e 0,072  $cm^2$ , respectivamente. Inicialmente, gás oxigênio foi borbulhado na solução eletrolítica para obter a saturação de oxigênio molecular no meio.

A varredura linear foi realizada com velocidade de varredura de 5  $mV s^{-1}$  em diferentes

velocidades de rotação do eletrodo. A quantificação da densidade de sítios ativos foi obtida in situ a partir do método de *stripping* de nitrito [17]. O eletrodo foi inicialmente submetido por extensas voltametrias cíclicas (20 ciclos) em solução de tampão acetato (pH 5,2) saturada por  $O_2$ . As voltametrias cíclicas foram realizadas com 1600 rpm para remover possíveis bolhas de dentro da matriz do catalisador e permitir a completa inserção do eletrólito nos poros do catalisador. Medida de voltametria cíclica foi utilizada como "branco" do material não envenenado em uma solução de tampão acetato (pH 5.2) saturada por  $N_2$ . O envenenamento ocorre devido à imersão do eletrodo em uma solução  $125 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $NaNO_2$ . A medida de *stripping* ocorre devido à redução do  $NaNO_2$  adsorvido no sítio ativo do eletrodo, e à diferença de carga envolvida na medida pré e pós envenenamento. O cálculo de quantidade de sítio ativo gravimétrico (MSD) pode ser expresso por:

$$MSD(\text{mol g}^{-1}) = \frac{Q_{stripping}}{n_{stripping} \cdot F} \quad (58)$$

onde  $Q_{stripping}$  é a diferença de carga ( $C \text{ g}^{-1}$ ) e  $n_{stripping}$  é o número de elétrons envolvido na redução do  $NO_2^-$  (5 elétrons).

Partindo da carga do catalisador e MSD, obtêm-se a frequência de rotatividade (TOF) utilizando a seguinte expressão;

$$TOF(s^{-1}) = \frac{i}{n \cdot F \cdot ST} \quad (59)$$

onde  $i$  é a densidade de corrente faradaica,  $n$  o número de elétrons envolvidos,  $F$  a constante de Faraday e  $ST$  representa o número total de sítios ativo.

Medidas de cronoamperometria foram realizadas para avaliar o estado estacionário, seguidas de medidas no domínio de frequência (espectroscopia de impedância eletroquímica) em uma janela de 10 MHz e 10 mHz, com uma perturbação de potencial de amplitude de 5 mV para diferentes velocidades de rotação. As medidas da HPRR foram realizadas na célula eletroquímica da RRO, no entanto, é utilizamos  $0,5 \text{ mol L}^{-1} H_2SO_4$  (Sigma Aldrich) contendo aproximadamente  $2,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $H_2O_2$  como solução eletrolítica. A varredura linear foi realizada com velocidade de varredura de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  em diferentes velocidades de rotação do eletrodo e com a solução saturada por gás nitrogênio. Os experimentos eletroquímicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30, o software Mapple foi utilizado para obter os parâmetros cinéticos, a gaiola de Faraday foi utilizada para evitar interferências externas, os potenciais foram corrigidos em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) e consideramos o processo de queda ôhmica.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

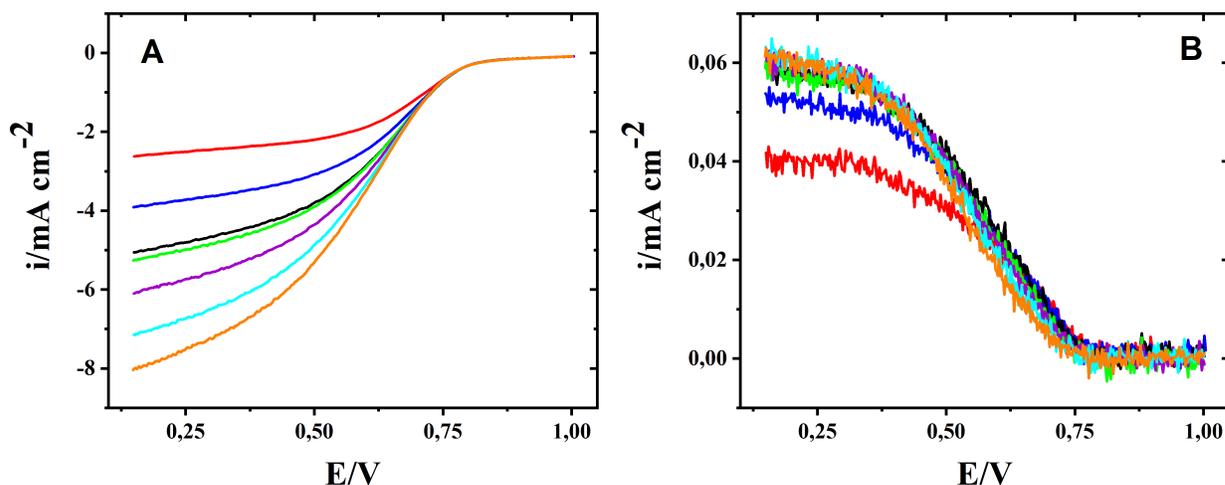
### 4.1 REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO

A fim de avaliar o efeito catalítico do Fe-N-C na RRO, foram realizadas varreduras lineares em  $H_2SO_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturado com oxigênio molecular, em uma janela de potencial de 1,0 a 0,15 V vs. RHE, com uma velocidade de varredura de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  e, para avaliar o efeito de transporte de massa, as medidas foram realizadas sob diferentes velocidade de rotação do eletrodo (Figura 5).

Sabe-se que o sobrepotencial indica o grau de polarização do eletrodo, a diferença entre o potencial termodinâmico e o potencial aplicado e que o catalisador desempenha um papel crucial ao promover a reação com o menor custo energético, resultando em um menor sobrepotencial. O efeito da catálise do Fe-N-C na RRO pode ser observado a partir do potencial "onset" da reação, que representa o ponto em que a barreira energética da reação é superada.

Portanto, é desejável um potencial "onset" mais positivo, a fim de reduzir o sobrepotencial necessário para o início da reação, permitindo que ela ocorra com o menor custo energético. Analisando os dados obtidos a partir da Figura 5A, observamos um potencial "onset" de aproximadamente 0,80 V vs. RHE. Esse valor está em acordo com [17], que apresenta uma carga de catalisador próxima a utilizada nessa dissertação.

Figura 5: Varreduras lineares para RRO em  $0,5 \text{ mol L}^{-1} H_2SO_4$ , velocidade de varredura de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  e  $238 \mu\text{g cm}^{-2}$  de carga do catalisador (A) disco do RRDE (B) anel do RRDE. Velocidade de rotação de 500 rpm (●), 1000 rpm (●), 1500 rpm (●), 1600 rpm (●), 2000 rpm (●), 2500 rpm (●) e 3000 rpm (●).



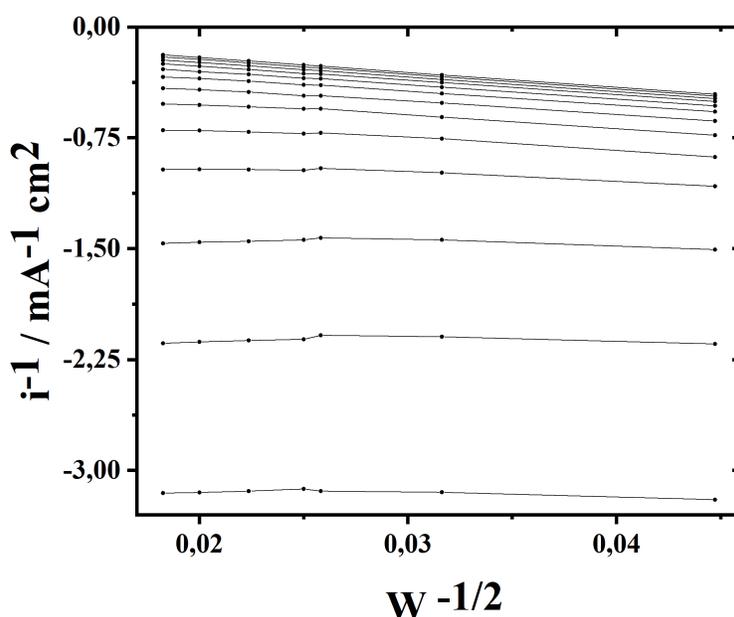
Fonte: Do autor

É observado que a redução do valor do potencial, aumento do sobrepotencial, promove um

grande aumento na resposta da densidade de corrente em ambas as curvas, isso está relacionado com o aumento da transferência de carga entre a interface/eletrólito devido à alta polarização na interface do eletrodo. Em maiores sobrepotenciais, observamos uma densidade de corrente limite para a Figura 5A, relacionada ao transporte de massa na solução. Como a densidade de corrente faradaica é uma função em relação ao gradiente de concentração da espécie difundida, o aumento da velocidade de rotação do eletrodo promove um aumento da resposta da densidade de corrente faradaica devido ao acréscimo do efeito de transporte de massa em solução e à redução da camada de difusão de Nernst, Equação 19. Como o potencial "onset" está relacionado com a barreira energética da reação e não ao transporte de massa em solução, a variação da velocidade de rotação não promove variação em seu valor. O aumento da densidade de corrente na Figura 5B com o deslocamento anódico do potencial está relacionado com a reação de redução do peróxido de oxigênio, indicando que o aumento do sobrepotencial favorece a formação de intermediário da reação via série e/ou paralela. Em ambas as curvas a resposta da densidade de corrente foi relacionada com a área do eletrodo e o potencial foi corrigido pela eliminação da queda ohmica.

Como mencionado anteriormente, utilizamos a equação de Koutechý-Levich para avaliar uma regime misto entre o transporte de massa em solução e transferência de carga entre a interface eletrodo/eletrólito. Aplicando a Equação 9 para os dados da Figura 5, obtemos a curva de Koutechý-Levich para a RRO, Figura 6.

Figura 6: Curva de Koutechý-Levich. De cima para baixo, 0,80 V a 0,50 V vs. RHE, variação de 25 mV para cada medida.



Fonte: Do autor.

Considerando que a espessura da camada de difusão,  $\delta$ , para um processo hidrodinâmico pode ser expressa pela seguinte relação [1, 2, 21]:

$$\delta = 1.61D^{\frac{1}{3}}v^{\frac{-1}{6}}\omega^{\frac{-1}{2}} \quad (60)$$

quando extrapolamos a velocidade de rotação ao infinito, temos a espessura da camada de difusão tendendo a zero em solução, dessa forma, podemos considerar que o gradiente de concentração tende ao infinito:

$$i_l = \frac{nFAD_i[c_i - c_i(x=0)]}{\delta} \quad (61)$$

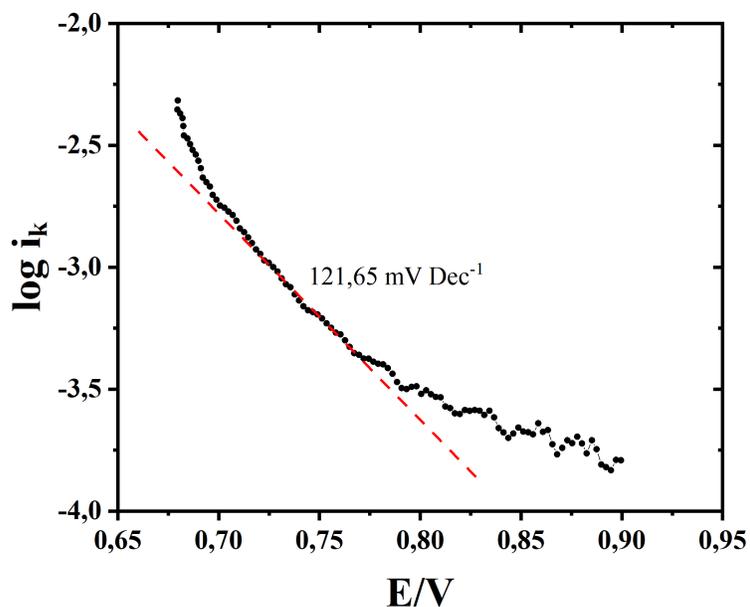
onde  $c_i$  é a concentração no seio da solução e  $c_i(x=0)$  a concentração na superfície do eletrodo [1, 2]. Logo, é possível obter a densidade de corrente cinética, onde o processo é limitado pela transferência de carga. Portanto, obtemos as densidades de corrente cinética para cada potencial utilizando o coeficiente linear das retas na Figura 6 em seu respectivo potencial.

A Figura 7 apresenta a curva de Tafel utilizando as densidades de corrente cinética obtidas a partir dos coeficientes lineares da Figura 6. Sabemos que a equação de Tafel pode ser expressa por;

$$\eta = \frac{2.3RT}{\beta F} \log i_0 - \frac{2.3RT}{\beta F} \log i_k \quad (62)$$

onde  $i_0$  é a densidade de corrente de troca, densidade de corrente no cátodo ou ânodo no equilíbrio, do material estudado [1, 2, 30].

Figura 7: Curva de Tafel.

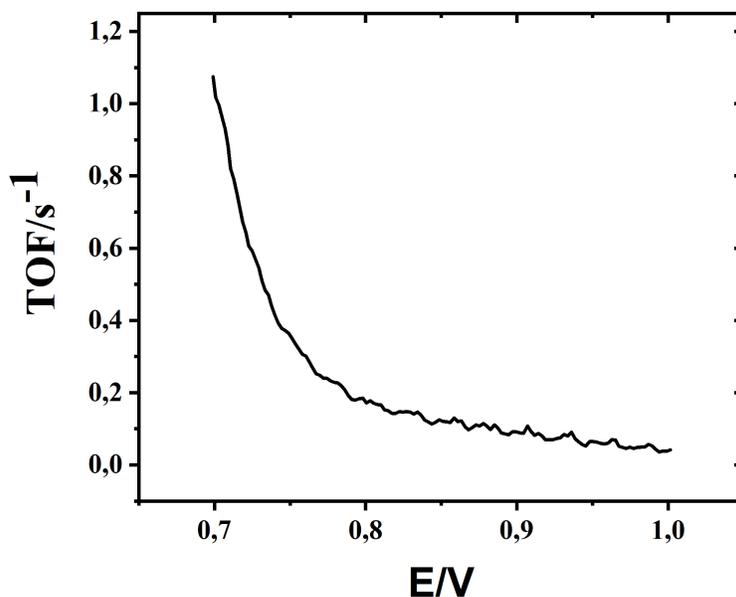


Fonte: Do autor.

Dessa forma, obtemos, a partir do coeficiente linear da Figura 7, uma densidade de corrente de troca de  $7,63 \cdot 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$  do material para a RRO, demonstrando um valor comparável com o de ligas de platina. Obtemos também, uma inclinação de Tafel de  $121,65 \text{ mV dec}^{-1}$ , a qual, está muito próxima de  $120 \text{ mV dec}^{-1}$  que, segundo a literatura, indica que a etapa limitante da reação é a primeira transferência eletrônica [30].

Com o objetivo de avaliar a frequência de rotatividade, que representa a quantidade de vezes que um sítio ativo catalisa a reação por unidade de tempo, utilizamos a Equação 59 com a corrente cinética em diferentes potenciais, conforme ilustrado na Figura 8.

Figura 8: Curva de frequência de rotatividade para o Fe-N-C em relação ao potencial aplicado.

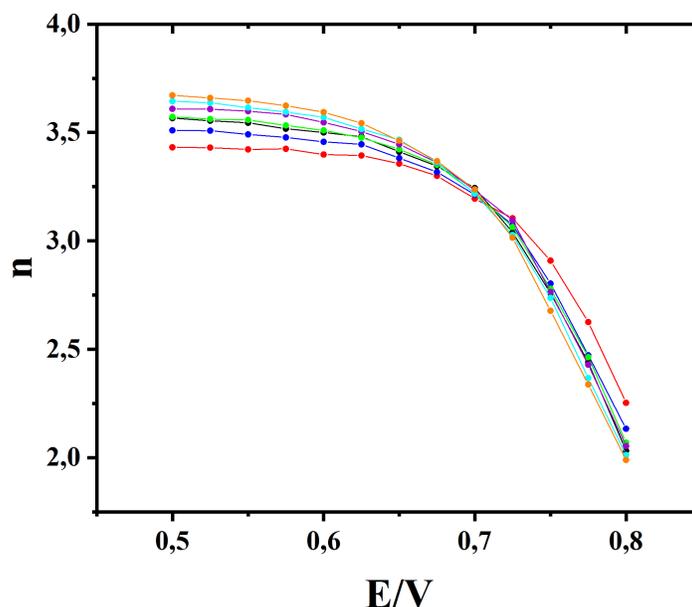


Fonte: Do autor

Observa-se um aumento exponencial do TOF com o aumento do sobrepotencial. No entanto, o TOF obtido para o Fe-N-C é inferior ao esperado. O baixo TOF, apresenta indícios de uma oxidação na matriz do carbono do Fe-N-C, diminuindo a atividade desse catalisador devido à modificação da densidade de elétrons- $\pi$  ao redor do sítio ativo do material [27].

Como a RRO pode ocorrer por diferentes vias, "direta", "série" ou "paralela", é de extrema importância a obtenção do número de elétrons envolvidos na reação para cada sobrepotencial. Para isso, utilizamos a Equação 17, que envolve o fator de coleção do eletrodo, densidade de corrente do disco e do anel em seus respectivos potenciais.

Figura 9: Número de elétrons envolvidos em cada potencial para a RRO. Velocidade de rotação de 500 rpm (●), 1000 rpm (●), 1500 rpm (●), 1600 rpm (●), 2000 rpm (●), 2500 rpm (●) e 3000 rpm (●).

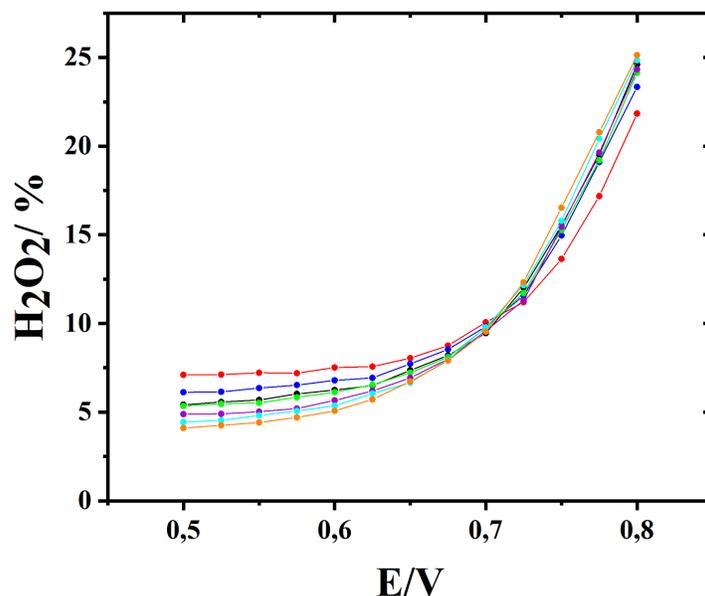


Fonte: Do autor

Na Figura 9, observa-se que o acréscimo do sobrepotencial favorece o aumento de elétrons envolvidos devido à redução da barreira energética e o aumento da transferência eletrônica na interface eletrodo/eletrólito. Além disso, nota-se uma dependência em relação à velocidade de rotação do eletrodo, sendo que o aumento da rotação favorece a transferência eletrônica devido ao incremento do efeito do processo hidrodinâmico em solução. Esses efeitos podem indicar que o aumento de sobrepotencial, assim como o aumento do transporte de massa, favorecem a reação envolvendo transferência de 4 elétrons, via "direta", sem formação de intermediário, e/ou "paralela", com formação de intermediário.

Para confirmar essa hipótese, é calculado a porcentagem de peróxido de hidrogênio formado durante a reação. Utilizando a Equação 16, obtemos a seguinte curva:

Figura 10: Relação entre produção de peróxido de hidrogênio e o potencial aplicado no eletrodo. Velocidade de rotação de 500 rpm (●), 1000 rpm (●), 1500 rpm (●), 1600 rpm (●), 2000 rpm (●), 2500 rpm (●) e 3000 rpm (●).

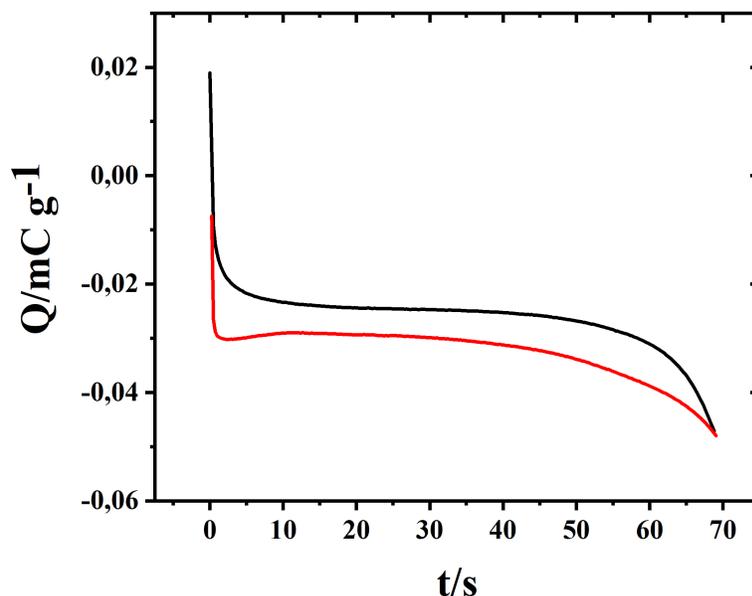


Fonte: Do autor.

A Figura 10 demonstra a porcentagem de peróxido formado durante a varredura linear da RRO. Temos que o aumento do sobrepotencial reduz a produção de peróxido, indicando que a diminuição do potencial favorece a RRO por via "direta". Essa informação é de extrema relevância para dispositivos de conversão de energia eletroquímica, como as células a combustível trocadoras de prótons, pois promove a reação com a maior quantidade de transferência eletrônica com um menor custo energético [4]. É observado uma relação com a velocidade de rotação do eletrodo, podendo ser devido ao aumento do processo hidrodinâmico que favorece o transporte de  $H_2O_2$  da superfície do eletrodo para o seio da solução, liberando o sítio catalítico para a adsorção de  $O_2$  e a redução direta, sem a formação de  $H_2O_2$ .

A determinação da densidade de sítios ativo para a RRO é realizada utilizando a técnica de *stripping* de nitrito [17, 27, 29]. O nitrito tem afinidade com o  $FeN_x$ , sítio catalítico no Fe-N-C, dessa forma, o nitrito se adsorve nos sítios ativos para RRO. As densidades de corrente associadas as voltametrias cíclicas para o eletrodo "envenenado" e "não envenenado" foram convertidas em carga. A obtenção do número de sítios é realizada a partir da redução do nitrito para nitrato e a comparação de carga elétrica do eletrodo "envenenado" e "não envenenado" para a mesma janela de potencial.

Figura 11: Carga associada as medidas de voltametria cíclica em relação ao tempo de medida. A curva (●) indica a medida do eletrodo não envenenado e (●) a do eletrodo envenenado por nitrito.



Fonte: Do autor.

Obtemos a carga associada ao *stripping* pela integral da área dentro das curvas de voltametria. Por fim, utilizamos a Equação 58 para obter a densidade de sítio ativo, resultando em um valor de  $1,92 \cdot 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$  ou  $1,15 \cdot 10^{19}$  sítios  $\text{g}^{-1}$ . O valor obtido é quase uma ordem de grandeza maior do que o esperado [27].

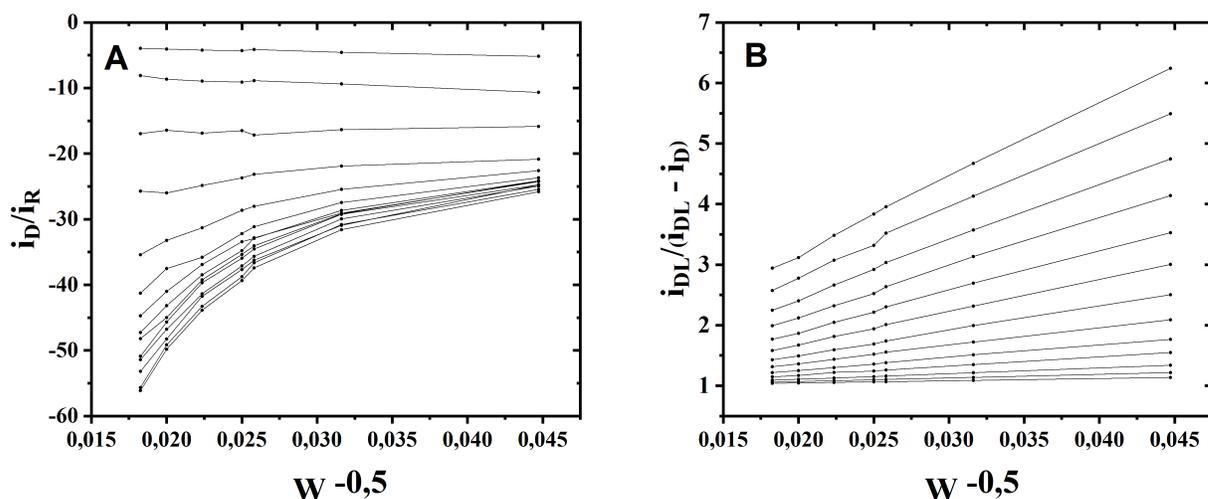
Considerando que o nitrito também tem afinidade com óxidos de ferro, o elevado valor de sítios ativo indica uma possível corrosão do material devido à adsorção e redução de nitrito no óxido de ferro [27]. Combinando esse fator junto com os dados anteriores de TOF, podemos confirmar que o catalisador sofreu um processo de corrosão e possui óxido de ferro ( $\text{FeO}_x$ ) na superfície do eletrodo, influenciando o seu efeito catalítico para a RRO.

## 4.2 MODELO CINÉTICO - DOMÍNIO DE TEMPO

### 4.2.1 MODELO DE DAMJANOVIC

Utilizando o método matemático proposto por Hsueh para o modelo de Damjanovic para RRO se torna possível a obtenção das constantes de velocidade associadas a cada etapa do modelo.

Figura 12: (A) Relação entre a razão das densidades de corrente no disco e anel vs ao inverso da frequência de rotação. De cima para baixo, 0,80 V a 0,50 V vs. RHE, variação de 25 mV para cada curva. (B) Relação entre as densidades de corrente limite e as densidades de corrente do disco vs. o inverso da frequência de rotação. De cima para baixo, 0,50 V a 0,80 V vs. RHE, variação de 25 mV para cada curva.



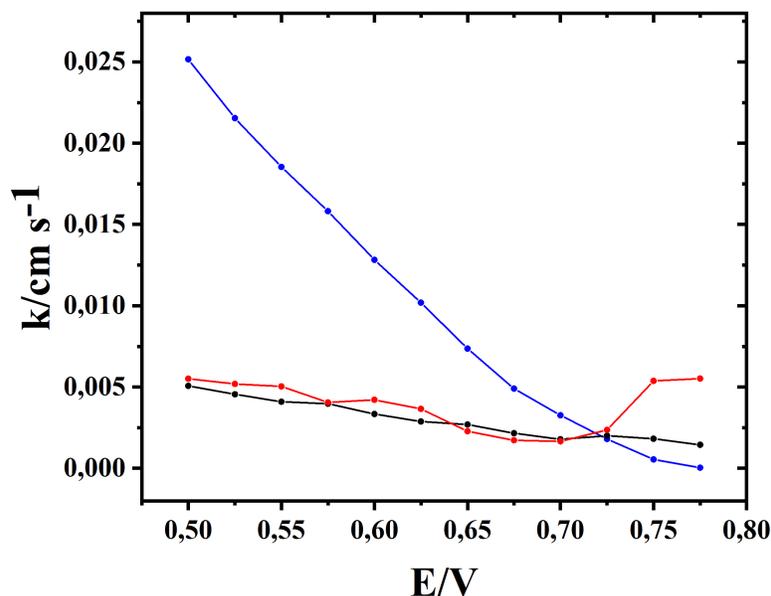
Fonte: Do autor

Observa-se na Figura 12A que os coeficientes lineares e angulares são uma função do potencial aplicado, indicando que as constantes de velocidade também são dependentes do potencial. Essa relação indica que a reação ocorre pelo mecanismo "paralelo", com a via em "série" e "direta" ocorrendo ao mesmo tempo [7].

Partindo dos coeficientes lineares e angulares da Figura 12 e das equações propostas por Hsueh Equação, 12 e 13, podemos obter as constantes de velocidade de cada etapa para um determinado potencial.

A Figura 13 apresenta os valores da constante de velocidade, em relação ao potencial, utilizando o modelo de Damjanovic para a RRO. É observada uma clara dependência entre as constantes e o potencial. O valor mais baixo de  $k_1$  indica que a reação direta é menos favorecida para baixos sobrepotenciais, no entanto, rapidamente se torna o processo mais rápido com o aumento do sobrepotencial, favorecendo assim, a reação via mecanismo "direto" e a RRO envolvendo 4 transferências eletrônicas, o qual, pode ser confirmado na Figura 9 com o aumento de número de elétrons para maiores sobrepotenciais, e na Figura 10 com a diminuição da porcentagem de peróxido de hidrogênio como intermediário em função do sobrepotencial. Inicialmente, em baixos sobrepotenciais,  $k_3$  apresenta a maior constante de velocidade, que com o aumento do sobrepotencial rapidamente decresce e possui uma relação similar com o  $k_2$ , limitante da reação. Os valores das constantes estão em comum acordo com o previsto pela inclinação de Tafel, Figura 7, que prevê ser a primeira transferência eletrônica a etapa limitante da velocidade da reação.

Figura 13: Constantes de velocidade para  $k_1$  (●),  $k_2$  (●), e  $k_3$  (●) para o modelo de Damjanovic em relação ao potencial aplicado.



Fonte: Do autor.

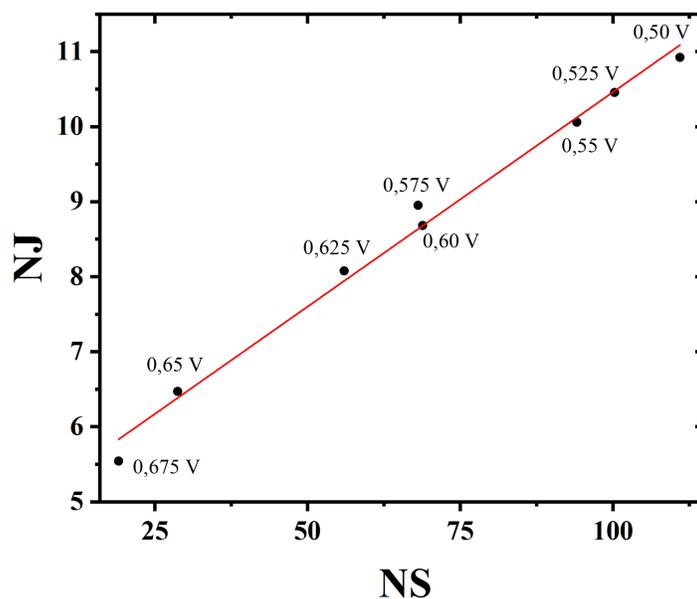
#### 4.2.2 MODELO DE WORBLWA

Baseado no modelo de Damjanovic, Worblwa propôs um modelo mais aperfeiçoado para a RRO. O modelo proposto inclui as etapas do modelo de Damjanovic e adiciona a reação de decomposição de peróxido de hidrogênio, intermediário da reação, e o equilíbrio entre a adsorção e a dessorção do peróxido de hidrogênio no sítio ativo do catalisador 3. Essas adições promovem um modelo mais elaborado para a RRO e promovem um melhor entendimento sobre o sistema estudado e uma aquisição de parâmetros cinéticos, como as constantes de velocidade, mais exatos.

A Figura 12B apresenta um comportamento linear entre  $\frac{i_{DL}}{(i_{DL} - i_D)}$  e a velocidade de rotação do eletrodo e um coeficiente linear aproximado de uma unidade. Esse comportamento indica que a reação de decomposição do intermediário da reação é muito lenta, podendo ser desconsiderada para o modelo cinético [20]. Essa informação está de acordo com o valor obtido pela inclinação de Tafel em que a primeira transferência eletrônica é a mais irreversível.

Desconsiderando a etapa de decomposição de peróxido, Worblwa propôs um modelo utilizando as demais constantes de velocidade associadas à cada etapa. Utilizamos os coeficientes angulares e lineares da Figura 12, obtemos a curva da Figura 14.

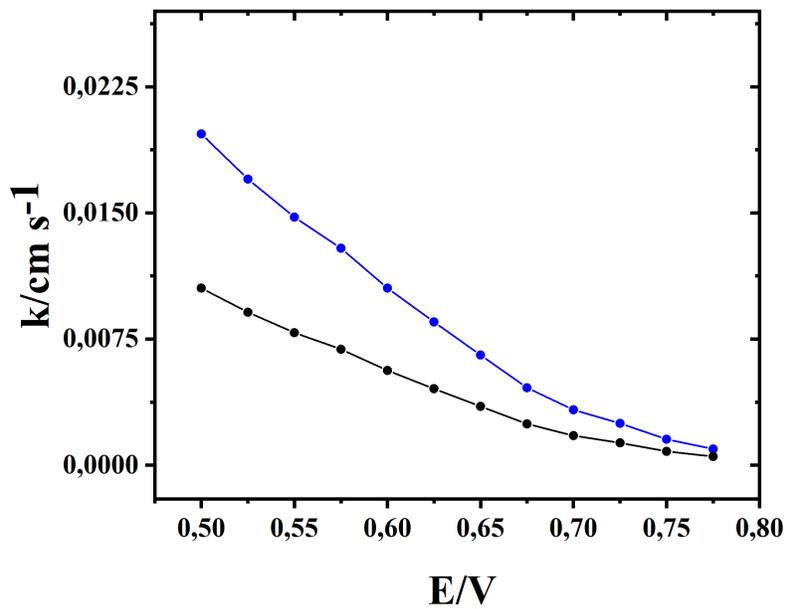
Figura 14: Curva NJ vs. NS, onde N é o fator de coleção do eletrodo, J é o coeficiente linear de  $i_D/i_R$  vs.  $w^{-1/2}$  e S é o coeficiente angular de  $i_D/i_R$  vs.  $w^{-1/2}$ .



Fonte: Do autor.

Sabemos que, a partir do coeficiente angular da Figura 14, é obtido o valor da constante de velocidade associada à adsorção do peróxido no sítio catalítico,  $k_6$ , como pode ser observado pela Equação 14:  $1,04 \cdot 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ . Utilizamos o coeficiente linear da curva NJ vs NS e o coeficiente angular da curva de  $\frac{i_{DL}}{(i_{DL} - i_D)}$  vs  $w^{-1/2}$  para a obtenção das constantes de velocidade  $k_1$  e  $k_2$  (Figura 15).

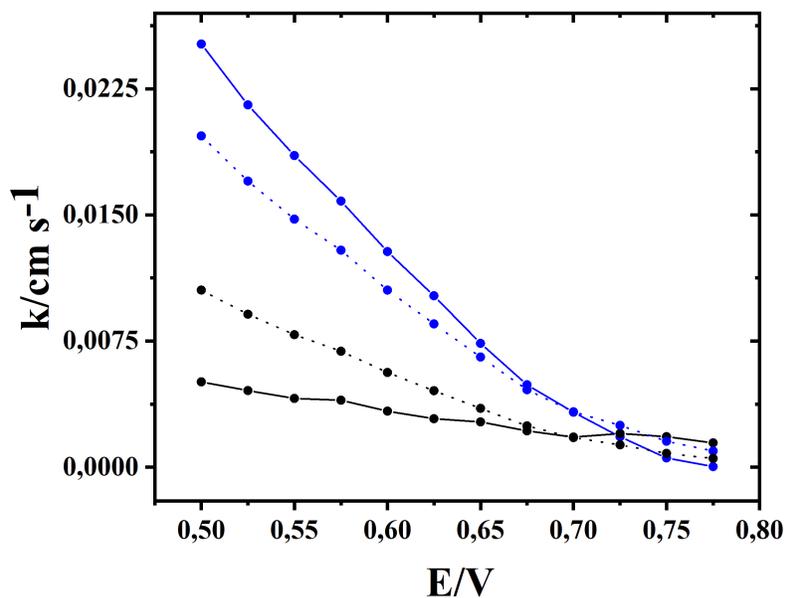
Figura 15: Constantes de velocidade para  $k_1$  (●) e  $k_2$  (●) para o modelo de Worblowa em relação ao potencial aplicado.



Fonte: Do autor.

As constantes de velocidades para o modelo de Damjanovic e Worblowa possuem valores diferentes, dessa forma, é apresentado a Figura 16 para facilitar a visualização da variação do valor obtido para essas etapas ao aplicarmos modelos diferentes.

Figura 16: Constantes de velocidade para  $k_1$  (●) e  $k_2$  (●) em relação ao potencial aplicado. Linha sólida indica o modelo de Damjanovic e a linha pontilhada o modelo de Worblowa.

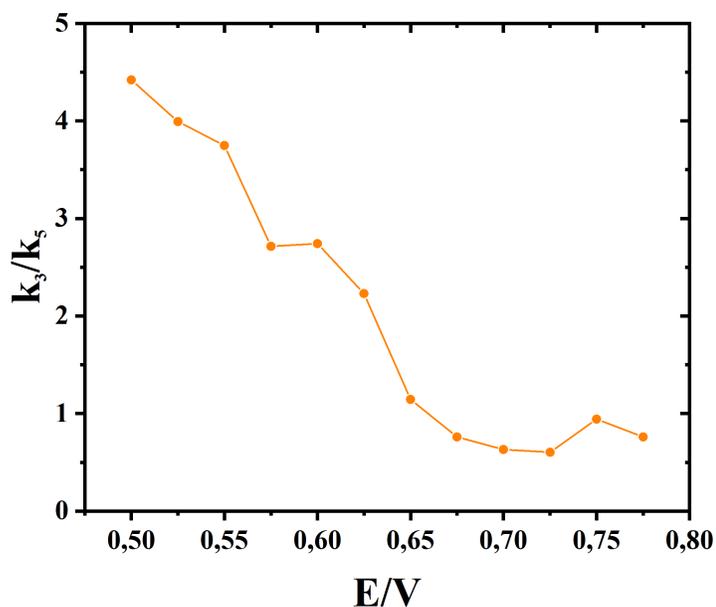


Fonte: Do autor.

É observado que o modelo de Worblowa indica uma redução da contribuição da via "direta" em relação ao modelo de Damjanovic, podendo estar relacionado com o aumento da via "série" e/ou "paralelo" para o modelo de Worblowa.

Após a determinação dos valores de  $k_1$  e  $k_2$ , podemos obter a razão entre  $k_3$  e  $k_5$  pelo coeficiente linear da curva de  $\frac{i_D}{i_R}$ , onde  $A' = \frac{2k_1k_2}{k_2k_5} + \frac{2k_3}{k_5}$ .

Figura 17: Razão  $k_3/k_5$  para o modelo de Worblowa em relação ao potencial aplicado



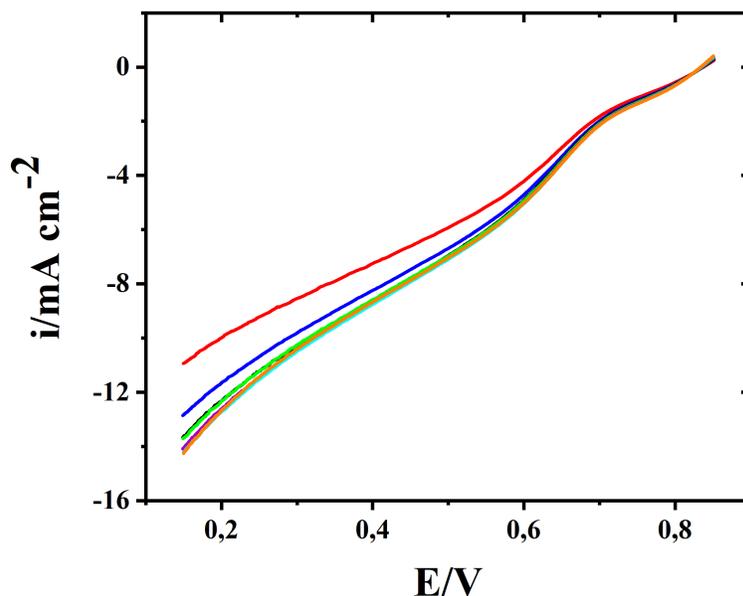
Fonte: Do autor.

A razão  $\frac{k_3}{k_5}$  possui uma dependência direta com o aumento do sobrepotencial. Como  $k_5$  é relacionada à adsorção, o seu valor independe do potencial e, pela razão,  $k_3$  aumenta com o aumento do sobrepotencial, efeito direto do aumento da contribuição da via em "série" e/ou "paralela" da RRO.

#### 4.2.3 PADRONIZAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DA HPRR

Com o intuito de obter as constantes de velocidade com o valor mais próximo do real, é realizado a padronização da constante de velocidades associada à etapa de redução de peróxido de hidrogênio. Para isso, são realizadas varreduras lineares em  $0,5 \text{ molL}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  contendo  $2,5 \text{ mM H}_2\text{O}_2$  saturado com nitrogênio molecular, em uma janela de potencial de  $0,85$  a  $0,15 \text{ V}$  vs RHE, com uma velocidade de varredura de  $5 \text{ mVs}^{-1}$  e, para avaliar o efeito de transporte de massa, as medidas foram realizadas sob diferentes velocidade de rotação do eletrodo. A saturação do meio por nitrogênio molecular evita a redução de oxigênio, cuja densidade de corrente faradaica pode influenciar as medidas.

Figura 18: Varreduras lineares para HPRR em  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ , velocidade de varredura de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  e  $238 \mu\text{g cm}^{-2}$  de carga do catalisador. Velocidade de rotação de 500 rpm (●), 1000 rpm (●), 1500 rpm (●), 1600 rpm (●), 2000 rpm (●), 2500 rpm (●) e 3000 rpm (●).

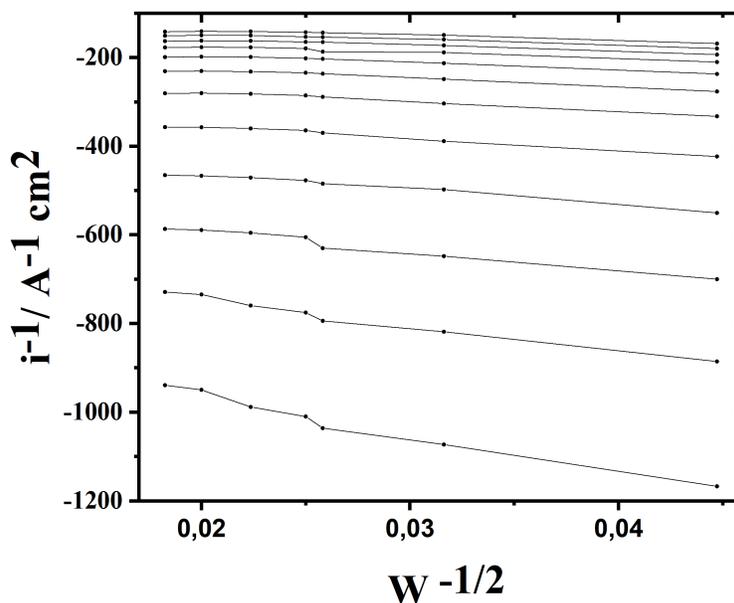


Fonte: Do autor.

Na Figura 18, é observado que o aumento do sobrepotencial promove um elevado aumento da densidade de corrente faradaica e, comparado à RRO, o aumento do transporte de massa, associado à velocidade de rotação do eletrodo, possui um menor efeito na densidade de corrente. O alto valor de densidade de corrente faradaica indica que a constante de velocidade da reação de redução de peróxido de hidrogênio também é alta.

Aplicando a relação de Koutechý-Levich para a curva da HPRR, obtemos a Figura 19:

Figura 19: Curva de Koutechý-Levich para a redução de peróxido de hidrogênio. De cima para baixo, 0,50 V a 0,80 V vs. RHE, variação de 25 mV para cada curva.



Fonte: Do autor

Para se obter a constante de velocidade padronizada,  $k'_3$ , utilizamos a Equação 33, para isso, obtemos  $i'_{3k}$  a partir do coeficiente linear da e  $c_{H_2O_2}^*$  a partir do coeficiente angular da Figura 19.

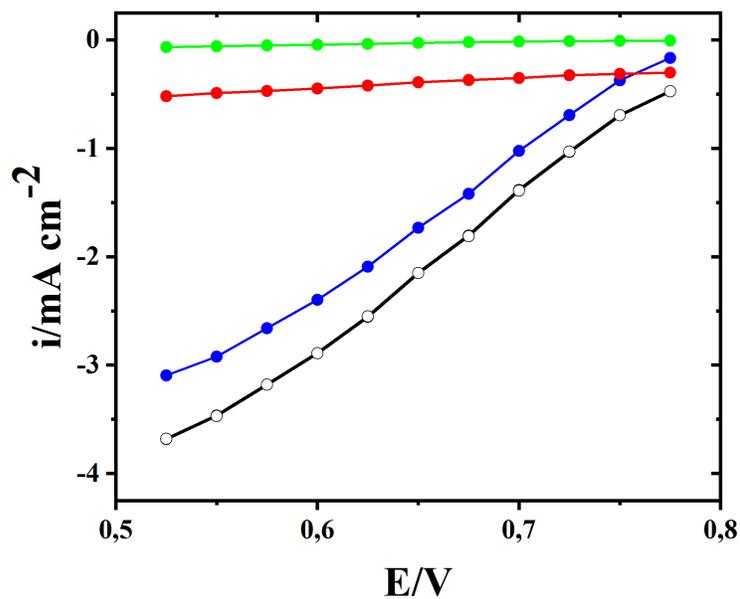
Como  $i'_2$  é a densidade de corrente limite associada à redução de peróxido de hidrogênio, podemos representar essa densidade de corrente como;

$$i'_2 = nFAD_{H_2O_2}^{\frac{2}{3}} \nu^{\frac{-1}{6}} [c_{H_2O_2} - c_{H_2O_2}^*] \quad (63)$$

onde  $n$  é o número de elétrons envolvidos,  $F$  é a constante de Faraday,  $D_{H_2O_2}$  é a coeficiente de difusão do peróxido de hidrogênio,  $\nu$  a viscosidade cinemática do meio,  $c_{H_2O_2}$  a concentração de peróxido no seio da solução e  $c_{H_2O_2}^*$  a concentração na superfície do eletrodo.

A constante de velocidade padronizada é convertida nas densidades de individuais associadas a cada via para a RRO, ao aplicarmos as Equações 21, 22 e 23. Na Figura 20, é observado que a somatória das contribuições individuais de cada etapa resulta exatamente na densidade de corrente medida no disco do eletrodo, indicando a validade do modelo para a RRO eletrocatalisada por Fe-N-C.

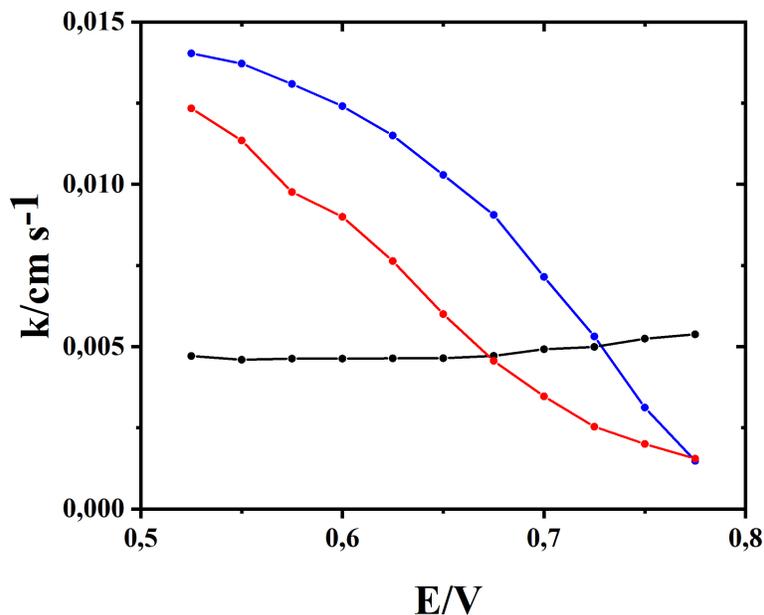
Figura 20: Resposta das densidades de faradaica individuais de cada via ( $i'_1$ ,  $i'_2$  e  $i'_3$ ), densidade de corrente no disco no RRDE ( $i_D$ ) e somatória das densidades de individuais ( $i_T$ ) para uma velocidade de rotação de 1600 rpm, em  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $i'_1$  (●),  $i'_2$  (●),  $i'_3$  (●),  $i_D$  (●) e  $i_T$  (○).



Fonte: Do autor.

Podemos converter  $i'_1$  e  $i'_2$  nas constantes de velocidade associada à cada etapa utilizando as Equações 24 e 25. Os valores obtidos são apresentados na Figura 21.

Figura 21: Relação entre as constantes de velocidade associada a cada via e potencial aplicado no eletrodo.  $k'_1$  (●),  $k'_2$  (●) e  $k'_3$  (●).

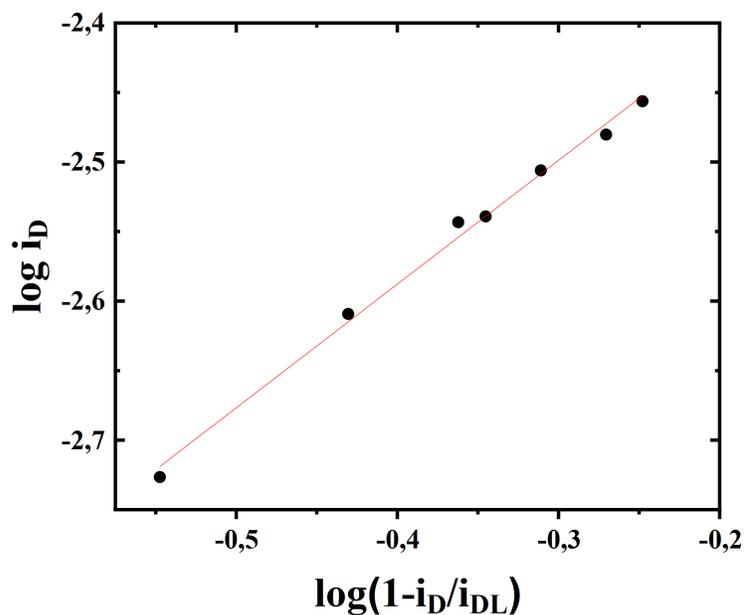


Fonte: Do autor

Observa-se que  $k'_1$  e  $k'_3$  possuem uma forte dependência em relação ao sobrepotencial, enquanto,  $k'_2$  é pouco afetado com o aumento do sobrepotencial. O alto valor de  $k'_3$  em altos sobrepotencial e o baixo valor de  $i'_3$  estão de acordo com os resultados obtidos, onde, há redução na porcentagem de peróxido formado, indicando a difusão de peróxido da superfície para o seio da solução, limitando a redução de peróxido no disco do eletrodo e reduzindo a contribuição dessa via na reação global, promovendo uma RRO pela via direta.

A Figura 22 apresenta a curva  $\log i_D$  vs.  $\log[1 - \frac{i_D}{i_R}]$  para diferentes velocidades de rotação a 0,6 V. Obtemos um coeficiente angular de aproximadamente 0,9, indicando uma dependência de primeira ordem em relação a concentração de oxigênio molecular.

Figura 22: Curva  $\log i_D$  vs.  $\log[1 - \frac{i_D}{i_R}]$  para diferentes velocidades de rotação a 0,6 V.



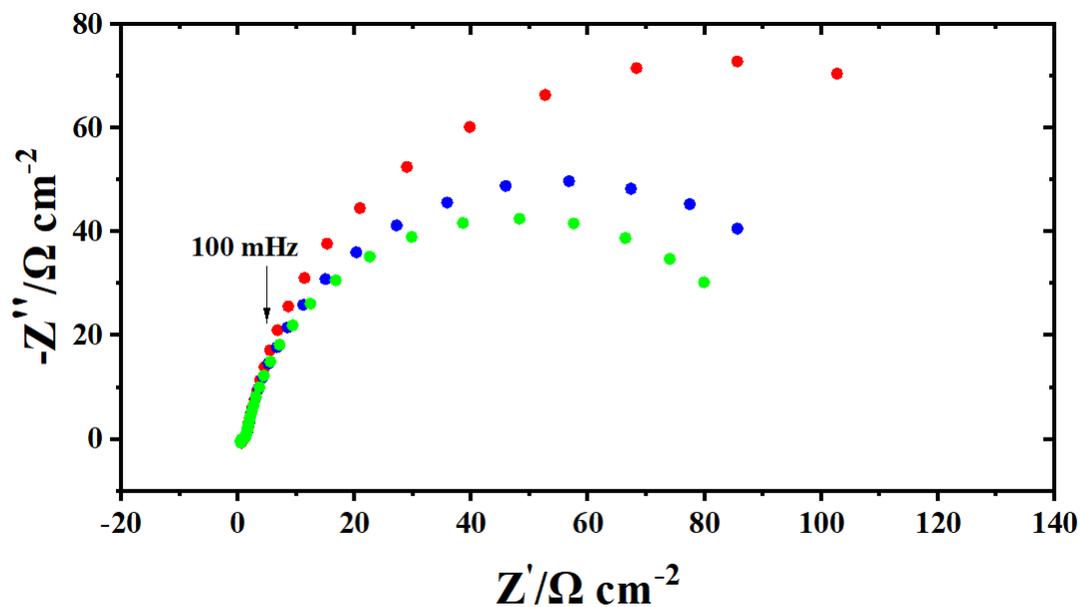
Fonte: Do autor.

### 4.3 MECANISMO REACIONAL

#### 4.3.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A Figura 23 apresenta o diagrama de Nyquist para a RRO eletrocatalisada pelo Fe-N-C. É observado um perfil em semicírculo que representa o efeito de transporte de massa em solução em um sistema envolvendo transferência eletrônica [21]. Como se pode verificar pela figura, essa é uma etapa lenta e, por isso, é analisada em frequências mais baixas. Em frequências abaixo de 100 mHz, observamos que o aumento da velocidade de rotação do eletrodo aumenta a difusão do oxigênio molecular do seio da solução para a superfície do eletrodo, diminuindo a impedância faradaica. Esse efeito é introduzido no modelo cinético proposto a partir de equações envolvendo a difusão em solução em um sistema envolvendo transferência eletrônica, Equação 53, cujo efeito está adicionado à proposição da função de transferência para a RRO ( Equação 54).

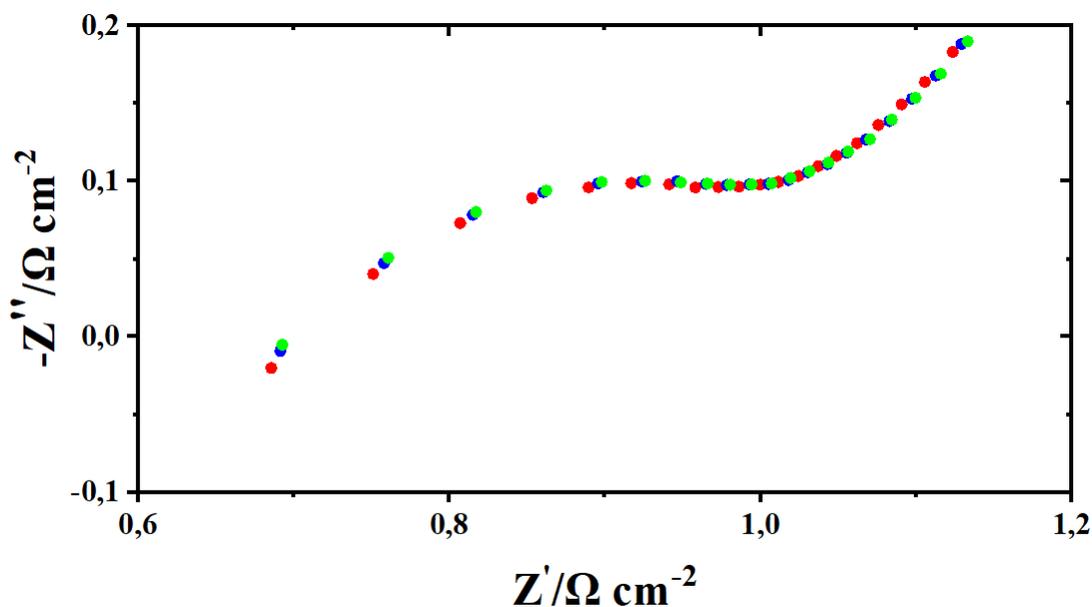
Figura 23: Espectroscopia de impedância eletroquímica em 0,60 V. Velocidade de rotação de 500 rpm (●), 1000 rpm (●) e 1600 rpm (●).



Fonte: Do autor.

Ao analisarmos a Figura 23 em altas frequências podemos observar as etapas mais rápidas do sistema. É observado um pequeno semicírculo na Figura 24, relacionado ao processo de transferência de carga entre a interface eletrodo-eletrólito. Como essa etapa está associada à barreira energética para a RRO, temos que o aumento da velocidade de rotação não interfere na resposta da impedância.

Figura 24: Ampliação da Figura 23 para frequência mais altas.



Fonte: Do autor.

Os dados de impedância foram adicionados ao software Maple, juntamente com as equações derivadas para a proposição do mecanismo reacional utilizando o método de linha de transmissão para eletrodos porosos, para a obtenção dos parâmetros cinéticos da RRO catalisada pelo Fe-N-C. Para isso, é necessário a obtenção da concentração de oxigênio molecular na superfície do eletrodo.

#### 4.3.2 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO MOLECULAR NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO

Podemos obter a concentração de oxigênio molecular na superfície do eletrodo considerando o comportamento nernstiano do transporte de massa. Para isso, utilizamos a resistência de transporte de massa do oxigênio molecular ( $R_{tm}$ ), que pode ser expressa pela variação infinitesimal sobre o sobrepotencial e densidade de corrente difusional-convectiva no estado estacionário [1];

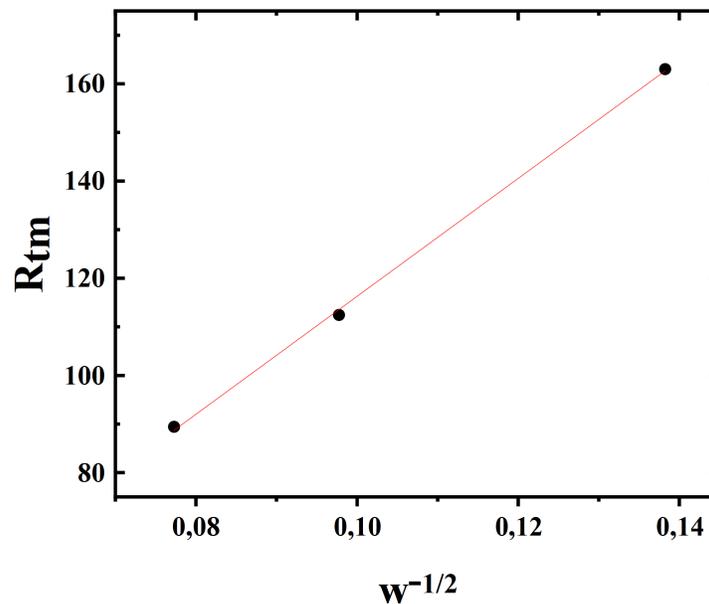
$$R_{tm} = \left( \frac{\partial \bar{\eta}}{\partial \bar{i}_l} \right)_{\omega \rightarrow 0} = \frac{\frac{-RT}{nF}}{-0,620nFAD_{O_2}^{\frac{2}{3}} \nu^{\frac{-1}{6}} \omega} \frac{\partial \ln \left( \frac{\bar{c}_{O_2}(0)}{\bar{c}_{H_2O}(0)} \right)}{\partial c_{O_2}(0)} \quad (64)$$

Rearranjando a equação, obtemos a seguinte relação;

$$\bar{c}_{O_2}(0) = \frac{RT}{0,620n^2F^2AD_{O_2}^{\frac{2}{3}}\nu^{-\frac{1}{6}}}\left(\frac{R_{tm}}{\omega^{-\frac{1}{2}}}\right)^{-1} \quad (65)$$

Dessa forma, obtêm-se a concentração de oxigênio molecular na superfície do eletrodo a partir do coeficiente angular da curva de  $R_{tm}$  vs  $\omega^{-\frac{1}{2}}$  e da Equação 65, Figura 25.

Figura 25: Curva  $R_{tm}$  vs  $\omega^{-\frac{1}{2}}$  para diferentes velocidades de rotação do eletrodo.



Fonte: Do autor.

Realizando os cálculos, é obtido  $1,237 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$  como a concentração de oxigênio molecular na superfície do eletrodo. Partindo desse resultado, é realizada a obtenção dos parâmetros cinéticos utilizando o mecanismo reacional proposto.

### 4.3.3 OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

Inicialmente, são inseridos no software Maple os valores das constantes utilizadas para a proposição do mecanismo reacional, como a coeficiente de difusão do oxigênio molecular, a constante de Faraday, viscosidade cinemática do meio, e as demais constantes. Em seguida, são adicionados valores referentes à medida da espectroscopia de impedância, sobrepotencial aplicado, além de dados cinéticos como o coeficiente de transferência, densidade de corrente cinética para

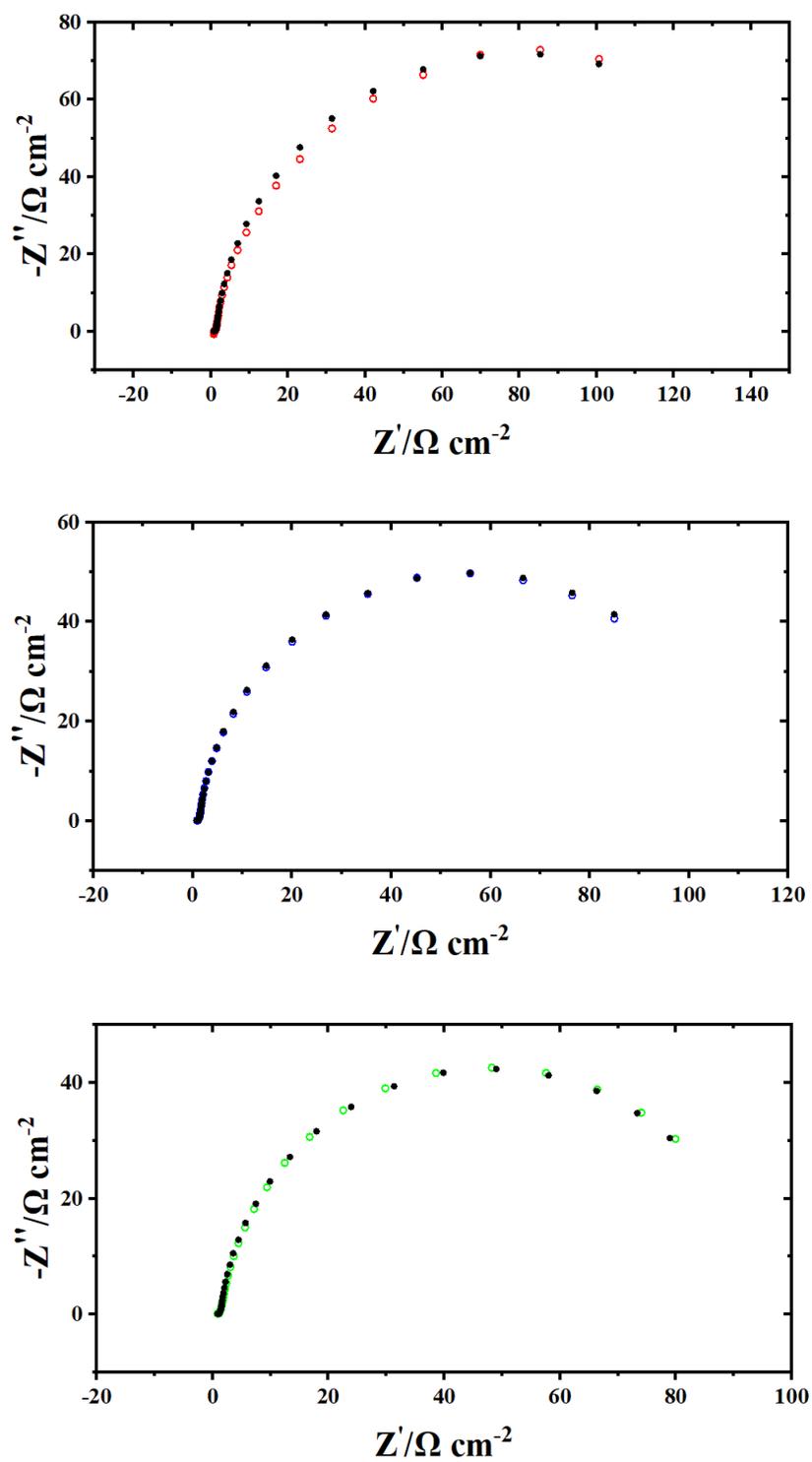
o potencial aplicado e o número de elétrons envolvidos. Também são incluídas a densidade de sítio ativo para a RRO e concentração de oxigênio molecular no seio da solução e na superfície do eletrodo.

A obtenção dos parâmetros cinéticos é realizada pela calibração dos parâmetros cinéticos, como as constantes de velocidade de cada etapa, capacitância da dupla camada elétrica e dos poros, resistência da solução e dos poros, espessura do eletrodo, relação área/volume do eletrodo e condutividade eletrônica efetiva e iônica efetiva dos poros do Fe-N-C, com os dados de impedância obtidos. São realizados diagramas de Nyquist e diagramas de Bode para o ângulo de fase e logaritmo do módulo da impedância para diferentes velocidades de rotação do eletrodo.

Os gráficos a seguir demonstram a calibração dos parâmetros cinéticos para os dados de espectroscopia de impedância eletroquímica utilizando o mecanismo reacional proposto para a RRO, considerando duas etapas de reação envolvendo 2 transferências eletrônicas, sendo a primeira irreversível.

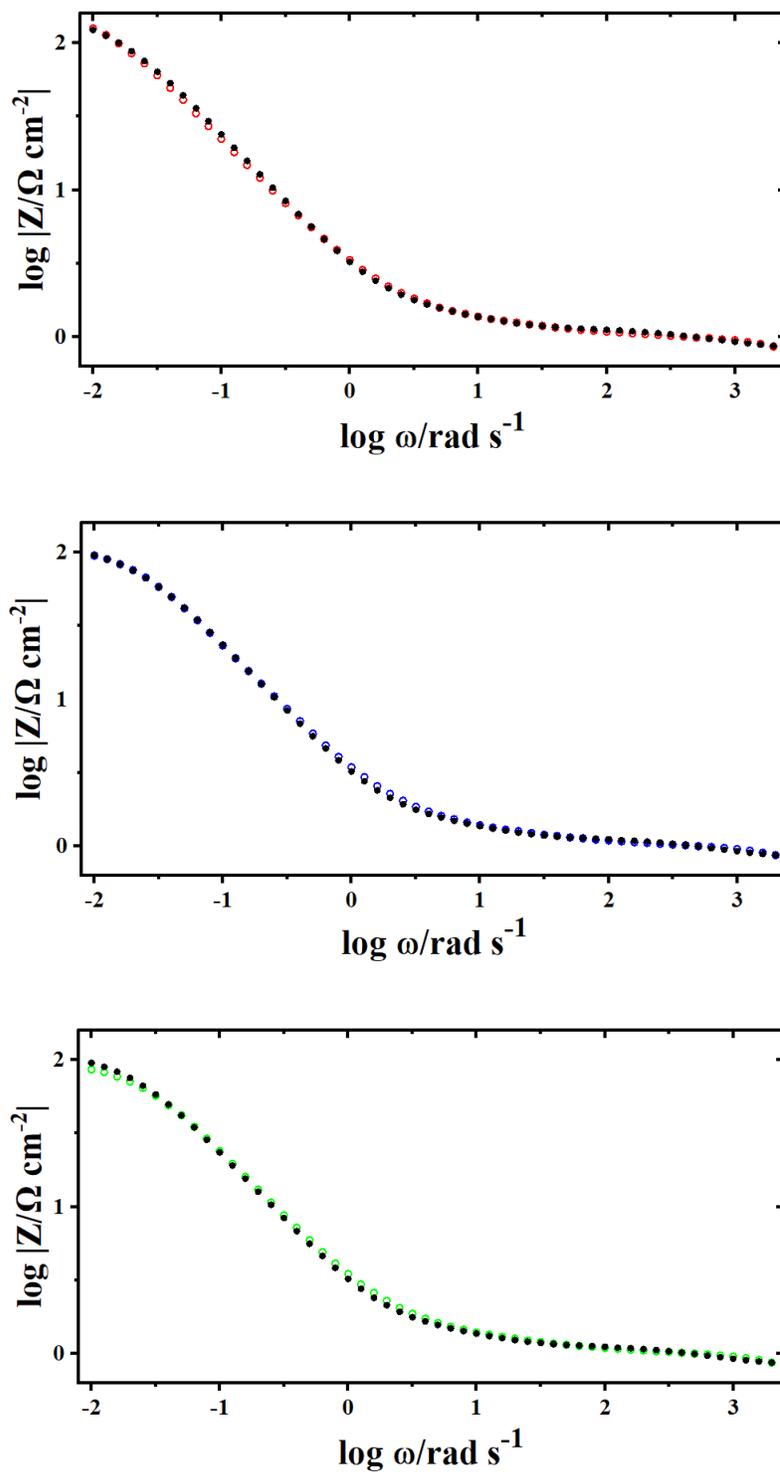
A Figura 26 apresenta o diagrama de Nyquist, a Figura 27 o diagrama de Bode para o módulo da impedância faradaica e a Figura 28 demonstra o diagrama de Bode para o ângulo de fase dos fasores da impedância. Todas as figuras apresentam os dados experimentais e teóricos. É observado um bom ajuste dos dados, indicando que o modelo reacional proposto é compatível com os dados experimentais da espectroscopia de impedância eletroquímica para a RRO, não apenas para o diagrama de Nyquist, mas também para o diagrama de Bode, tanto para o módulo da impedância quanto para o ângulo de fase, contribuindo para um melhor entendimento dessa complexa reação.

Figura 26: Calibração do diagrama de Nyquist para diferentes velocidades de rotação do eletrodo a partir do modelo reacional proposto. Dados experimentais representados por 500 rpm (○), 1000 rpm (◐), 1600 rpm (◑) e dados teóricos representados por (●) em sua respectiva velocidade de rotação do eletrodo.



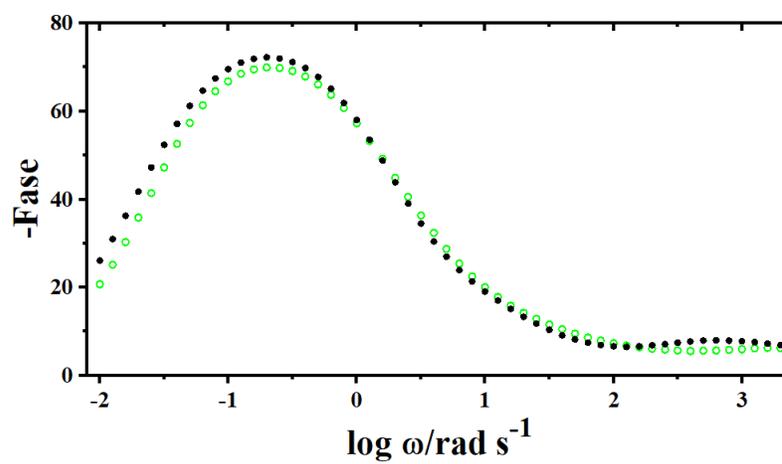
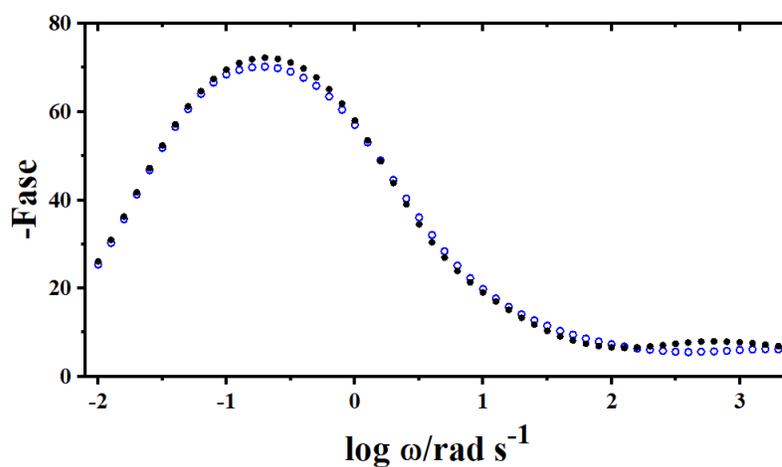
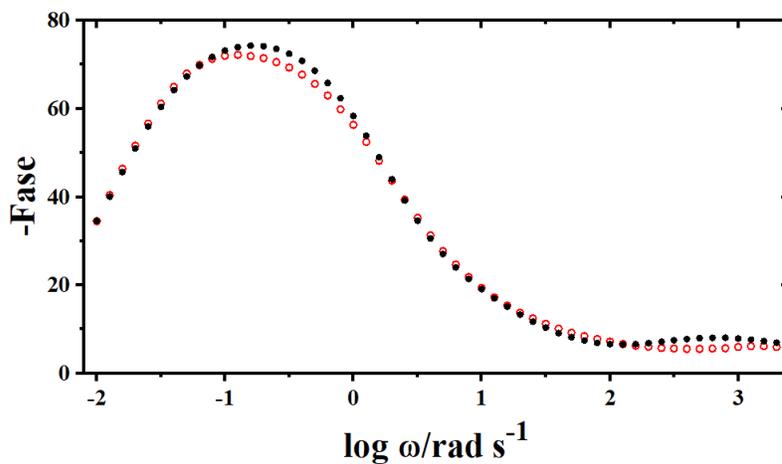
Fonte: Do autor

Figura 27: Calibração do diagrama de Bode do módulo da impedância para diferentes velocidades de rotação do eletrodo a partir do modelo reacional proposto. Dados experimentais representados por 500 rpm (◊), 1000 rpm (◌), 1600 rpm (◐) e dados da teóricos representados por (●) em sua respectiva velocidade de rotação do eletrodo.



Fonte: Do autor

Figura 28: Calibração do diagrama de Bode do ângulo de fase para diferentes velocidades de rotação do eletrodo a partir do modelo reacional proposto. Dados experimentais representados por 500 rpm (○), 1000 rpm (◐), 1600 rpm (◑) e dados da teóricos representados por (●) em sua respectiva velocidade de rotação do eletrodo.



Fonte: Do autor

Os parâmetros cinéticos obtidos são apresentados na Tabela 1, junto com os dados de constantes e valores previamente obtidos.

Tabela 1: Tabela dos parâmetros utilizados e obtidos a partir da calibração dos dados experimentais e teóricos.

$\beta$	0,500	$\eta$	-0,650
$D_{O_2}$	$1,400 \cdot 10^{-5}$	<b>n</b>	2
<b>b</b>	38,96	<b>F</b>	96458
<b>v</b>	0,010	<b>g</b>	$4,560 \cdot 10^{-9}$
$i_k$	-0,097	$c_{O_2}$	$1,130 \cdot 10^{-6}$
$c_{O_2}(0)$	$1,237 \cdot 10^{-7}$	<b>L</b>	$3,900 \cdot 10^{-4}$
$k_e$	$1,600 \cdot 10^{-4}$	$k_s$	0,001
$R_p$	0,150	$R_s$	0,380
<b>a</b>	$3200 \pm 84,98$	$C_g$	$8,000 \cdot 10^{-3}$
$C_{dl}$	$4,200 \cdot 10^{-2} \pm 8,165 \cdot 10^{-4}$	$k_1$	$6,440 \cdot 10^{-7}$
$k_2$	$5,505 \cdot 10^{-4}$	$k_{2b}$	$3,545 \cdot 10^{-10}$
$R_{tc}$	5,292	$\theta$	$1,447 \cdot 10^{-10}$

Os dados de constante de velocidade obtidos a partir do domínio de frequência diferem em relação aos obtidos pelo domínio de tempo, indicando uma diferença na análise entre os dois métodos. Como no domínio de frequência podemos separar as etapas mais rápidas e mais lentas, a partir da resposta do sistema em relação à variação de frequência da perturbação da amplitude do potencial, além da proposição de um mecanismo reacional, pode-se indicar que os dados obtidos a partir da calibração dos dados de impedância são mais precisos.

Observa-se que o grau de recobrimento do peróxido de hidrogênio é muito baixo, o que está de acordo com o previsto pela inclinação de Tafel, indicando que a primeira transferência eletrônica é a etapa limitante. Isso é corroborado pelo dado obtido da constante de velocidade da primeira etapa da reação  $k_1$ . Também é observada uma resistência de transferência de carga baixa, indicando que o material estudado possui boa atividade para a RRO, conforme previsto pelo potencial "onset" obtido a partir das medidas da curva de polarização do Fe-N-C para RRO, Figura 5(A).

As constantes de velocidades apresentadas na Tabela 1 estão expressas independente do sobrepotencial aplicado na medida. Para obter as constantes de velocidade dependente do sobrepotencial

tencial, utilizamos a seguinte relação:

$$k_i = k_{ind} \cdot e^{-\beta b \eta} \quad (66)$$

onde  $k_i$  e  $k_{ind}$  são as constante de velocidade dependente e independente do sobrepotencial, respectivamente, para cada etapa da reação.

A Tabela 2 apresenta os valores das constantes de velocidade dependente do sobrepotencial para cada etapa da reação.

Tabela 2: Constantes de velocidade dependente do sobrepotencial obtidas a partir do ajuste dos dados da impedância experimental e teórica.

$k_1$	$2,041 \cdot 10^{-1}$
$k_2$	$1,745 \cdot 10^2$
$k_{2b}$	$1,124 \cdot 10^{-4}$

Dessa forma, conclui-se a determinação e ajustes dos parâmetros cinéticos a partir do mecanismo reacional. A determinação da constante de velocidade dependente do sobrepotencial é de extrema importância para estudos envolvendo o Fe-N-C em outras janelas de sobrepotencial. Esses valores são de interesse para o melhor entendimento e compreensão da RRO eletrocatalisada pelo Fe-N-C, uma vez que tais catalisadores ainda requerem aprimoramentos específicos e o estudo cinético do mecanismo reacional da RRO sobre Fe-N-C é essencial para o aperfeiçoamento desses catalisadores.

## 5 CONCLUSÃO

O catalisador Fe-N-C discutido anteriormente apresenta uma boa atividade catalítica na reação de redução de oxigênio, demonstrando um potencial "onset" de cerca de 0,80 V vs. RHE e uma densidade de corrente de troca de  $7,63 \cdot 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$ , valores compatíveis com os catalisadores de ligas de platina, que apresentam uma densidade de corrente de troca na faixa de  $10^{-8}$  a  $10^{-9} \text{ A cm}^{-2}$ . A inclinação de Tafel de  $121,65 \text{ mV dec}^{-1}$  indica que a primeira transferência eletrônica é a etapa limitante da RRO.

Os modelos cinéticos no domínio de tempo foram utilizados para determinar as constantes de velocidade associadas a cada etapa da reação, e observou-se variações de acordo com o modelo aplicado. A partir do tratamento matemático do modelo de Damjanovic, foi possível reduzir o erro

associado à constante de velocidade da redução de peróxido de hidrogênio, cujo valor é utilizado para obter as demais constantes de velocidade e os valores das densidades de individuais associadas a cada etapa. A somatória das densidades de individuais resulta exatamente na densidade de corrente medida no disco do RRDE, demonstrando assim que as constantes de velocidade e as densidades de individuais foram obtidas com precisão e que o modelo prevê a resposta faradaica da RRO eletrocatalisada por Fe-N-C. A partir dos valores obtidos para as constantes de velocidade, observa-se que a RRO ocorre via paralela, com a contribuição majoritária da via direta, elevado  $k_1$ , e com  $k_2$  sendo a etapa mais lenta.

A redução da porcentagem de peróxido formado, aumento da constante de velocidade associada a essa etapa e a baixa contribuição da densidade de corrente individual obtida com o aumento do sobrepotencial sugerem que o processo hidrodinâmico promove o transporte de peróxido da superfície do eletrodo para o seio da solução, liberando o sítio ativo no catalisador e promovendo o aumento do número de elétrons devido à adsorção de  $O_2$  e redução direta para  $H_2O$ .

O material estudado apresenta uma baixa frequência de rotatividade e uma elevada densidade de sítio ativo; esse fator é um indicativo de corrosão na matriz de carbono do material. O sítio ativo  $FeN_x$  é oxidado para  $FeO_x$ , inativo para a RRO. Como a obtenção do sítio ativo é realizada pelo *stripping* de nitrito, e  $FeN_x$  e  $FeO_x$  adsorvem o nitrito, o elevado valor da densidade de sítio ativo é indicativo de oxidação do material.

A concentração de oxigênio molecular na superfície do eletrodo foi obtida a partir dos dados da etapa de transporte de massa da impedância. O ajuste dos parâmetros cinéticos apresentou uma baixa resistência de transferência de carga, indicando boa atividade catalítica do Fe-N-C para a RRO em meio ácido, baixo grau de recobrimento de intermediário, indicando que a primeira etapa é a limitante, e as constantes de velocidade associadas a cada etapa da reação, cujos valores foram convertidos nas constantes de velocidade dependentes do sobrepotencial.

## Referências

- [1] BARD, A. J., FAULKNER, L. R., AND WHITE, H. S. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2022.
- [2] BOCKRIS, J. O., REDDY, A. K., AND GAMBOA-ADELCO, M. E. *Modern Electrochemistry 1, 2A, and 2B*. Springer, 2006.
- [3] BOLDRIN, P., MALKO, D., MEHMOOD, A., KRAMM, U. I., WAGNER, S., PAUL, S., WEIDLER, N., AND KUCERNAK, A. Deactivation, reactivation and super-activation of fe-n/c

- oxygen reduction electrocatalysts: Gas sorption, physical and electrochemical investigation using no and o<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental* 292 (2021), 120169.
- [4] BONAKDARPOUR, A., LEFEVRE, M., YANG, R., JAOUEN, F., DAHN, T., DODELET, J.-P., AND DAHN, J. Impact of loading in rrde experiments on fe-n-c catalysts: two-or four-electron oxygen reduction? *Electrochemical and Solid-State Letters* 11, 6 (2008), B105.
- [5] CHOI, C. H., LIM, H.-K., CHUNG, M. W., CHON, G., SAHRAIE, N. R., ALTIN, A., SOUGRATI, M.-T., STIEVANO, L., OH, H. S., PARK, E. S., ET AL. The achilles' heel of iron-based catalysts during oxygen reduction in an acidic medium. *Energy & environmental science* 11, 11 (2018), 3176–3182.
- [6] CHUNG, H. T., CULLEN, D. A., HIGGINS, D., SNEED, B. T., HOLBY, E. F., MORE, K. L., AND ZELENAY, P. Direct atomic-level insight into the active sites of a high-performance pgm-free orr catalyst. *Science* 357, 6350 (2017), 479–484.
- [7] DAMJANOVIC, A., GENSHAW, M., AND BOCKRIS, J. O. Distinction between intermediates produced in main and side electrodic reactions. *The Journal of Chemical Physics* 45, 11 (1966), 4057–4059.
- [8] GALIOTE, N. A., DE AZEVEDO, D. C., OLIVEIRA JR, O. N., AND HUGUENIN, F. Investigating the kinetic mechanisms of the oxygen reduction reaction in a nonaqueous solvent. *The Journal of Physical Chemistry C* 118, 38 (2014), 21995–22002.
- [9] GALIOTE, N. A., OLIVEIRA, F., AND LIMA, F. H. B. D. Feco-nc oxygen reduction electrocatalysts: Activity of the different compounds produced during the synthesis via pyrolysis. *Applied Catalysis B: Environmental* 253 (2019), 300–308.
- [10] GOELLNER, V., BALDIZZONE, C., SCHUPPERT, A., SOUGRATI, M. T., MAYRHOFER, K., AND JAOUEN, F. Degradation of fe/n/c catalysts upon high polarization in acid medium. *Physical chemistry chemical physics* 16, 34 (2014), 18454–18462.
- [11] GONG, K., DU, F., XIA, Z., DURSTOCK, M., AND DAI, L. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. *science* 323, 5915 (2009), 760–764.
- [12] HSUEH, K.-L., CHIN, D.-T., AND SRINIVASAN, S. Electrode kinetics of oxygen reduction: A theoretical and experimental analysis of the rotating ring-disc electrode method. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 153, 1-2 (1983), 79–95.

- [13] KUMAR, K., DUBAU, L., MERMOUX, M., LI, J., ZITOLLO, A., NELAYAH, J., JAOUEN, F., AND MAILLARD, F. On the influence of oxygen on the degradation of fe-n-c catalysts. *Angewandte Chemie* 132, 8 (2020), 3261–3269.
- [14] LEVICH, V. G. *Physicochemical hydrodynamics*. Prentice-Hall, 1962.
- [15] LIMA, G., AND HUGUENIN, F. Transference function for electro-insertion reactions in blue energy devices and acid-base machines. *Electrochimica Acta* 305 (2019), 312–321.
- [16] MA, R., LIN, G., ZHOU, Y., LIU, Q., ZHANG, T., SHAN, G., YANG, M., AND WANG, J. A review of oxygen reduction mechanisms for metal-free carbon-based electrocatalysts. *npj Computational Materials* 5, 1 (2019), 78.
- [17] MALKO, D., KUCERNAK, A., AND LOPES, T. In situ electrochemical quantification of active sites in fe-n/c non-precious metal catalysts. *Nature communications* 7, 1 (2016), 13285.
- [18] MEYER, Q., LIU, S., LI, Y., AND ZHAO, C. Operando detection of oxygen reduction reaction kinetics of fe–n–c catalysts in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 533 (2022), 231058.
- [19] MUTHUKRISHNAN, A., AND NABAE, Y. Estimation of the inherent kinetic parameters for oxygen reduction over a pt-free cathode catalyst by resolving the quasi-four-electron reduction. *The Journal of Physical Chemistry C* 120, 39 (2016), 22515–22525.
- [20] MUTHUKRISHNAN, A., NABAE, Y., OKAJIMA, T., AND OHSAKA, T. Kinetic approach to investigate the mechanistic pathways of oxygen reduction reaction on fe-containing n-doped carbon catalysts. *ACS Catalysis* 5, 9 (2015), 5194–5202.
- [21] ORAZEM, M. E., AND TRIBOLLET, B. *Electrochemical impedance spectroscopy*. Willey, 2017.
- [22] OSMIERI, L., CULLEN, D. A., CHUNG, H. T., AHLUWALIA, R. K., AND NEYERLIN, K. Durability evaluation of a fe–n–c catalyst in polymer electrolyte fuel cell environment via accelerated stress tests. *Nano Energy* 78 (2020), 105209.
- [23] PANG, Y., XIE, H., SUN, Y., TITIRICI, M.-M., AND CHAI, G.-L. Electrochemical oxygen reduction for h<sub>2</sub>o<sub>2</sub> production: catalysts, ph effects and mechanisms. *Journal of Materials Chemistry A* 8, 47 (2020), 24996–25016.
- [24] PAULUS, U., SCHMIDT, T., GASTEIGER, H., AND BEHM, R. Oxygen reduction on a high-surface area pt/vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 495, 2 (2001), 134–145.

- [25] RAMASWAMY, N., TYLUS, U., JIA, Q., AND MUKERJEE, S. Activity descriptor identification for oxygen reduction on nonprecious electrocatalysts: linking surface science to coordination chemistry. *Journal of the American Chemical Society* 135, 41 (2013), 15443–15449.
- [26] REN, X., WANG, Y., LIU, A., ZHANG, Z., LV, Q., AND LIU, B. Current progress and performance improvement of pt/c catalysts for fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A* 8, 46 (2020), 24284–24306.
- [27] SANTOS, K. T., KUMAR, K., DUBAU, L., GE, H., BERTHON-FABRY, S., VASCONCELLOS, C., LIMA, F. H. B. D., ASSET, T., ATANASSOV, P., SAVELEVA, V. A., ET AL. Spontaneous aerobic ageing of fe–n–c materials and consequences on oxygen reduction reaction kinetics. *Journal of Power Sources* 564 (2023), 232829.
- [28] SHAO, M., CHANG, Q., DODELET, J.-P., AND CHENITZ, R. Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Chemical reviews* 116, 6 (2016), 3594–3657.
- [29] SHEN, H., THOMAS, T., RASAKI, S. A., SAAD, A., HU, C., WANG, J., AND YANG, M. Oxygen reduction reactions of fe–nc catalysts: current status and the way forward. *Electrochemical Energy Reviews* 2 (2019), 252–276.
- [30] SHINAGAWA, T., GARCIA-ESPARZA, A. T., AND TAKANABE, K. Insight on tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. *Scientific reports* 5, 1 (2015), 13801.
- [31] SONG, L., LIANG, Z., NAGAMORI, K., IGARASHI, H., VUKMIROVIC, M. B., ADZIC, R. R., AND SASAKI, K. Enhancing oxygen reduction performance of pt monolayer catalysts by pd (111) nanosheets on wni substrates. *ACS Catalysis* 10, 7 (2020), 4290–4298.
- [32] SONG, L., LIANG, Z., NAGAMORI, K., IGARASHI, H., VUKMIROVIC, M. B., ADZIC, R. R., AND SASAKI, K. Enhancing oxygen reduction performance of pt monolayer catalysts by pd (111) nanosheets on wni substrates. *ACS Catalysis* 10, 7 (2020), 4290–4298.
- [33] SPECK, F. D., KIM, J. H., BAE, G., JOO, S. H., MAYRHOFER, K. J., CHOI, C. H., AND CHEREVKO, S. Single-atom catalysts: a perspective toward application in electrochemical energy conversion. *JACS Au* 1, 8 (2021), 1086–1100.
- [34] TRÖLTZSCH, U., AND KANOUN, O. Generalization of transmission line models for deriving the impedance of diffusion and porous media. *Electrochimica Acta* 75 (2012), 347–356.
- [35] VESZTERGOM, S. Rotating disk and ring–disk electrodes. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry* (2018), 421–444.

- [36] XING, W., YIN, G., AND ZHANG, J. *Rotating electrode methods and oxygen reduction electrocatalysts*. Elsevier, 2014.
- [37] ZHANG, J., WU, J., AND ZHANG, H. *PEM fuel cell testing and diagnosis*. Newnes, 2013.