

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS – IQSC

Trabalho de Conclusão de Curso

**Atividade e Estabilidade de Eletrocatalisadores *Single-Atom* de
Cobre para a Reação de Redução de Oxigênio**

Aluno: Guilherme Henrique Siqueira Ghiraldelli

Orientador: Fabio Henrique Barros de Lima

São Carlos – SP

2025

GUILHERME HENRIQUE SIQUEIRA GHIRALDELLI

Atividade e estabilidade de eletrocatalisadores de *single-atom* de cobre para a reação de redução de oxigênio

Monografia apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como requisito para obtenção do Bacharel em Química Tecnológica, com ênfase em Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Fabio Henrique Barros de Lima

São Carlos – SP

2025

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por toda a sabedoria e luz que me foram dadas durante toda minha trajetória acadêmica.

A minha família: aos meus pais, Newton Rogerio e Nadja Cristina, por todo o amor, carinho e apoio, aos meus avós, Luis Marcos, Maria do Socorro, Helena e Samuel, por terem me criado e me apoiado a me tornar quem sou. Agradeço em especial a Samuel Ghiraldelli, que mesmo que já não esteja mais presente entre nós, sei que o senhor estaria orgulhoso neste momento. Amo todos vocês!

Ao meu orientador, Fabio Henrique, por todo o apoio, ensinamentos, auxílio e orientação, mesmo nos momentos nos quais nada parecia funcionar, agradeço por estar ao meu lado e acreditar em minha capacidade. Obrigado pelas incríveis oportunidades!

A Ana Elisa, por todo o amor e companheirismo durante toda essa trajetória, por acreditar em mim quando eu já não mais acreditava, por estar sempre ao meu lado e por me fazer evoluir junto a ti. Eu te amo!

Ao meu grupo de amigos “Firma”: Ana Elisa Pereira Filetti, Alexandre Simões Silva Júnior, Fernanda Nóbrega, Maria Clara Felipe, Raphael Bonaccorsi e Vinicius Correa. Por todo o companheirismo, amizade, risadas, momentos e ensinamentos durante todos esses anos.

A minha dupla de laboratório, integrante da “Firma” e grande amigo: Gabriel Chiarini Bueno. Agradeço pelo apoio, carinho e amizade durante esses anos, por estar ao meu lado e me suportar nos meus dias mais estressados e toda a companhia nessa trajetória.

Ao grupo de eletroquímica, por todo o apoio e suporte para o desenvolvimento deste trabalho. Em especial agradeço ao ‘Cako’ e ao Nadeem por me auxiliarem e orientarem durante minha adaptação e desenvolvimento do trabalho.

Aos técnicos do IQSC, em especial a Renatinha e Reinaldo, por todo os ensinamentos e apoio nas diversas aulas práticas. Aos docentes, por todo o conhecimento transmitido e toda a sabedoria compartilhada.

Por fim, agradeço ao próprio Instituto de Química de São Carlos (IQSC) por toda infraestrutura fornecida para a conclusão de minha graduação e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelos auxílios fornecidos para os desenvolvimentos dos projetos ao longo desses anos.

“I believe we’ve reached the end of our journey.

All that remains is to collapse the innumerable

possibilities before us. Are you ready to learn

what comes next?”

(Solanum – Outer Wilds)

RESUMO

O desenvolvimento de eletrocatalisadores estáveis e altamente ativos é essencial para o desenvolvimento de dispositivos de conversão de energia limpos e eficientes, como as células a combustível. Atualmente, os eletrocatalisadores formados por estruturas do tipo M-N-C *single-atom*, ou seja, átomos de determinado metal ancorados em uma matriz de carbono dopada com nitrogênio, mostram-se promissores para a substituição da platina para a reação de redução de oxigênio (RRO) no cátodo. Porém, mesmo com atividade desejável, esses materiais enfrentam um grande desafio devido à baixa estabilidade, sendo degradados ao longo de poucas horas de uso, o que impede seu uso em grande escala. Portanto, a busca por meios de tornar esses materiais mais estáveis é imprescindível para viabilizar a sua aplicação. Esse trabalho teve como objetivo investigar a estabilidade e atividade de eletrocatalisadores a base de cobre de estrutura Cu-N-C, na qual *single-atoms* de cobre se encontram ancorados à nitrogênios em uma matriz de carbono. O cobre foi escolhido como centro metálico tendo-se como inspiração o centro ativo em diversas classes de enzimas naturais para RRO e sua alta abundância na natureza. Investigou-se, adicionalmente, a modificação do Cu-N-C com a adição de selênio, inspirados na glutathione peroxidase, que funciona como um ‘*scavenger*’ de peróxidos e outros intermediários reativos que podem degradar o centro ativo do material. As sínteses para a obtenção dos *single-atom* foram feitas por pirólise e posterior evaporação de selênio. Os resultados obtidos mostraram que os eletrocatalisadores formados por *single-atom* de cobre são ativos para RRO, sendo que *clusters* metálicos tem atividade desprezível para a eletrocatalise da reação, com valores de meia-onda próximos de 0,65 V, valor este maior do que os comumente reportados na literatura (cerca de 0,5V). Além disso, os resultados obtidos para os materiais modificados pela adição de Selênio mostraram um aumento significativo da atividade e, principalmente, da estabilidade para a RRO, durante testes acelerados de estabilidade. Assim, esta estratégia de modificação com Cu-N-C com Se como sequestrador mostrou-se interessante para o aumento da estabilidade durante a eletrocatalise de redução de oxigênio.

Palavras-chave: Reação de redução de oxigênio, *single-atom* de cobre, eletrocatalisadores, células a combustível.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquematização do funcionamento da célula a combustível.....	13
Figura 2: Molécula de 1,10-fenantrolina.....	16
Figura 3: Espectros de difração de Raios X para os materiais de <i>single-atom</i> de cobre sintetizados a 745 °C (preto) e 1050 °C (vermelho).....	21
Figura 4: Espectros de difração de Raios X para os materiais de <i>single-atom</i> de cobre-selênio sintetizados a 580 °C (preto, de composição 12:88 Se/Cu; vermelho, de composição 54:46 Se/Cu) e a 800 °C (azul).....	22
Figura 5: Espectros de difração de Raios X para o material de <i>single-atom</i> de cobre sintetizado a 1050 °C antes (preto) e após (vermelho) tratamento ácido.....	23
Figura 6: Espectros de difração de Raios X para o material de <i>single-atom</i> de cobre-selênio sintetizado a 800 °C antes (preto) e após (vermelho) tratamento ácido.....	23
Figura 7: Espectro obtido por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X para o material baseado no Cu-N-C-745 com selênio incorporado a 580 °C, denominado: SAC 12:88 Se/Cu.....	24
Figura 8: Espectro obtido por Espectroscopia de energia dispersiva para o material baseado no Cu-N-C-745 com selênio incorporado a 580 °C, denominado: SAC 54:46 Se/Cu.....	24
Figura 9: Espectro obtido por Espectroscopia de energia dispersiva para o material baseado no Cu-N-C-1050 com selênio incorporado a 800 °C, denominado Se/Cu-N-C-800 antes de tratamento ácido.....	25
Figura 10: Espectro obtido por Espectroscopia de energia dispersiva para o material baseado no Cu-N-C-1050 com selênio incorporado a 800 °C, denominado Se/Cu-N-C-800 após tratamento ácido.....	25
Figura 11: Voltametria de varredura linear para os catalisadores formados por <i>single-atom</i> de cobre sintetizados por pirólise a 745 °C (preto) e a 1050 °C (vermelho). Eletrólito: 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ; velocidade de varredura: 1,0 mV s ⁻¹	26

Figura 12: Voltametria de varredura linear para o material Cu-N-C-1050 com diferentes cargas da camada (5 μL : preto; 10 μL : vermelho; 20 μL : azul; 25 μL : rosa). Eletrólito: 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ; velocidade de varredura: 1,0 mV s ⁻¹	27
Figura 13: Voltametria de varredura linear para o eletrocatalisador Cu-N-C-1050 de antes (vermelho) e depois (preto) do tratamento ácido. Eletrólito: 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ; velocidade de varredura: 1,0 mV s ⁻¹	28
Figura 14: Voltametria de varredura linear para os SACs de cobre sintetizados a diferentes temperaturas de pirólise (745 °C e 1050 °C) antes do teste de estabilidade (Preto: Cu-N-C-745; Azul: Cu-N-C-1050) e após o teste de estabilidade de 10 mil ciclos (Vermelho: Cu-N-C-745; Rosa: Cu-N-C-1050). Eletrólito: 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ; velocidade de varredura: 1,0 mV s ⁻¹	29
Figura 15: Voltametria de varredura linear para o SAC de cobre sintetizado a 1050 °C e com tratamento ácido antes (preto) e após (vermelho) teste de estabilidade de 10 mil ciclos. Eletrólito: 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ; velocidade de varredura: 1,0 mV s ⁻¹	30
Figura 16: Voltametria de varredura linear para os SACs de cobre-selênio sintetizados com base no Cu-N-C-745 a uma temperatura de pirólise de 580 °C com diferentes composições (12:88 Se/Cu: vermelho; 54:46 Se/Cu: preto), para o SAC de cobre-selênio sintetizado com base no Cu-N-C-1050 a uma temperatura de 800 °C (Se/Cu-N-C-800: azul) e para o SAC Cu-N-C-1050 (rosa) para efeitos de comparação. Eletrólito: 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ; velocidade de varredura: 1,0 mV s ⁻¹	31
Figura 17: Voltametria de varredura linear para o SAC de cobre-selênio sintetizado com base no Cu-N-C-1050 a 800 °C, denominado Se/Cu-N-C-800, antes (preto) e após (vermelho) tratamento ácido. Eletrólito: 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ; velocidade de varredura: 1,0 mV s ⁻¹	32
Figura 18: Voltametria de varredura linear antes e após 10 mil ciclos do teste de estabilidade para os catalisadores de cobre sintetizados a 1050 °C (preto: antes; vermelho: depois) e cobre-selênio, baseado no Cu-N-C-1050, com selênio incorporado a 800 °C (azul: antes; rosa: depois). Eletrólito: 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ; velocidade de varredura: 1,0 mV s ⁻¹	33
Figura 19: Voltametria de varredura linear antes e após 10 mil ciclos do teste de estabilidade para os SACs de cobre sintetizados a 745 °C (preto: antes; vermelho: depois) e cobre-selênio, baseados no Cu-N-C-745, com selênio incorporado a 800 °C (azul: antes; rosa: depois). Eletrólito: 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ; velocidade de varredura: 1,0 mV s ⁻¹	34

Figura 20: Voltametria de varredura linear antes e após 10 mil ciclos do teste de estabilidade para o SAC Se/Cu-N-C-800 sem tratamento ácido (azul: antes de TE; vermelho: depois de TE) e com tratamento ácido (preto: antes de TE; verde: depois de TE). Eletrólito: 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄; velocidade de varredura: 1,0 mV s⁻¹.....35

Figura 21: Voltametria de varredura linear antes e após 10 mil ciclos do teste de estabilidade para o SAC Cu-N-C-1050 após tratamento ácido (preto: antes de TE; vermelho: depois de TE) e para o SAC Se/Cu-N-C-800 após tratamento ácido (azul: antes de TE; rosa: depois de TE). Eletrólito: 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄; velocidade de varredura: 1,0 mV s⁻¹.....36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de células a combustível e suas características.....	13
Tabela 2: Condições de temperatura para pirólise dos materiais.....	19

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

RRO	Reação de redução de oxigênio
PEM	Membrana de troca de prótons (do inglês: <i>Proton Exchange Membrane</i>)
DRX	Difração de Raios X
SACs	Catalisadores <i>Single-atom</i> (do inglês: <i>Single atom catalyst</i>)
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
TE	Teste de estabilidade

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1 Células a combustível	13
1.2 Reação de redução de oxigênio	14
1.3 Eletrocatalisadores <i>Single-atom</i> (M-N-C).....	15
1.3.1 A utilização de fenantrolina como ligante.....	16
1.4 Eletrocatalisadores do tipo Cu-N-C	17
1.5 Adição de selênio a eletrocatalisadores tipo M-N-C	17
2. OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo geral.....	18
2.2 Objetivos específicos.....	18
3. MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1 Reagentes.....	18
3.2 Síntese dos eletrocatalisadores.....	19
3.3 Caracterização eletroquímica.....	20
3.4 Caracterização estrutural	20
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
4.1 Difração de Raios X (DRX).....	20
4.1.1 Efeito do tratamento ácido nos eletrocatalisadores de Cu-N-C e Se/Cu-N-C ..	22
4.2 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	24
4.3 Atividade do Cu-N-C.....	26
4.3.1 Influência da temperatura de pirólise	26
4.3.2 Influência da carga de catalisador na camada de material	27
4.3.3 Efeito do tratamento ácido na atividade do Cu-N-C para a RRO	28
4.4 Estabilidade do Cu-N-C	28
4.4.1 Influência da temperatura de pirólise	28
4.4.2 Efeito do tratamento ácido na estabilidade do Cu-N-C	30
4.5 Atividade do Se-Cu-N-C	30
4.5.1 Influência da temperatura de pirólise e composição	30
4.5.2 Efeito do tratamento ácido na atividade para a RRO de materiais com Selênio	31
4.6 Estabilidade dos catalisadores de Se-Cu-N-C	32

4.6.1	Influência da temperatura de pirólise	32
4.6.2	Efeito do tratamento ácido na estabilidade de materiais com Selênio.....	34
4.7	Atividade e estabilidade dos eletrocatalisadores após tratamento ácido.....	35
5.	CONCLUSÃO.....	37
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37

1. INTRODUÇÃO

1.1 Células a combustível

O aumento da demanda global de energia e o esforço para mitigação dos efeitos de aquecimento global levam ao desenvolvimento de tecnologias de conversão e armazenamento de energia renovável, substituindo-se os combustíveis fósseis. As células a combustível são dispositivos eletroquímicos capazes de converter energia química diretamente em energia elétrica, o que permite uma eficiência de conversão mais elevada do que em sistemas termomecânicos, sem a emissão de poluentes e sem ruídos por não possuir partes móveis. Outra grande vantagem das células a combustível é a sua capacidade em fornecer energia elétrica constante, sem esgotamento ou recarga, desde que o combustível seja continuamente fornecido à célula, diferentemente de baterias que se esgotam e necessitam de recarga.[1,2] O funcionamento básico da célula a combustível, representado na Figura 1, envolve a utilização de hidrogênio molecular ou outras moléculas ricas em hidrogênio (metanol, etanol, etc.) como combustível e oxigênio como gás oxidante, geralmente obtido do oxigênio atmosférico. O combustível é continuamente oxidado no ânodo da célula gerando elétrons que passam pelo circuito externo até o cátodo da célula, no qual o oxigênio é reduzido através da reação de redução de oxigênio (RRO). Dessa forma, a energia química presente nas moléculas do combustível é convertida diretamente em energia elétrica, sendo esta aproveitada pelo circuito externo.

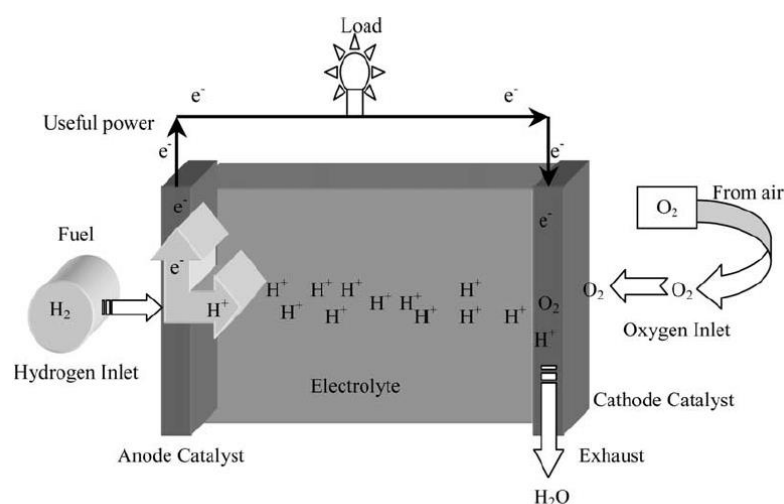


Figura 1 – Esquematização do funcionamento da célula a combustível.[1]

Existem diversos tipos de células a combustível, nas quais há alteração no eletrólito, na temperatura de operação e combustível. A tabela abaixo apresenta os diferentes tipos e suas características principais.[3]

Tabela 1 – Tipos de células a combustível e suas características.[3]

Tipo de célula	Eletrólito	Temperatura de operação (°C)	Combustível
Alcalina (AFC)	Hidróxido de potássio	50-200	Hidrogênio puro ou hidrazina
Metanol direto (DMFC)	Polímero	60-200	Metanol líquido
Ácido fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico	160-210	Álcool e hidrogênio de hidrocarbonetos
Ácido sulfúrico (SAFC)	Ácido sulfúrico	80-90	Álcool ou hidrogênio impuro
Membrana de troca de prótons (PEMFC)	Polímero, membrana de troca de prótons	50-80	Hidrogênio ou metanol
Carbonato fundido (MCFC)	Sais fundidos de carbonato	630-650	Hidrogênio, monóxido de carbono, gás natural, propano
Óxido sólido	Zircônia estabilizada dopada com perovskita	600-1000	Gás natural ou propano
Polímero sólido	Poliestireno sulfonado sólido	90	Hidrogênio

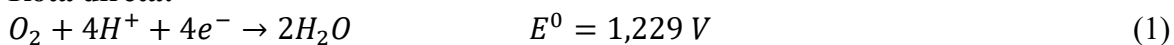
As células a combustível do tipo PEM (do inglês, *Proton Exchange membrane*) são interessantes por utilizarem um polímero sólido trocador de prótons como eletrólito, como por exemplo o Nafion®, o que permite um transporte eficiente de prótons entre os eletrodos, sem que haja o risco de vazamento como no caso de eletrólitos líquidos, além disso, sua baixa temperatura de operação é um atrativo, já que isso barateia o custo de operação da célula. Seu funcionamento envolve a oxidação do hidrogênio no ânodo da célula, sendo os elétrons transportados pelo circuito externo e os prótons gerados transportados pela membrana de troca, ambos até o cátodo da célula, onde participarão da RRO juntamente com o oxigênio atmosférico. [3,4]

1.2 Reação de redução de oxigênio

A reação de redução de oxigênio (RRO) é uma reação multieletrônica complexa, irreversível cineticamente e possui duas principais rotas. Além de ter papel vital em sistemas biológicos na respiração celular, ela é fundamental para o desenvolvimento de dispositivos de conversão e armazenamento de energia limpa. As rotas da reação dependem do meio eletrolítico, sendo o pH um dos principais fatores a ser considerado, pois ele determina a fonte de hidrogênio da reação, podendo ser a água ou prótons em solução.[5,6] A rota direta (equação 1) é a rota na qual o oxigênio molecular é diretamente reduzido. Outra possibilidade é a rota

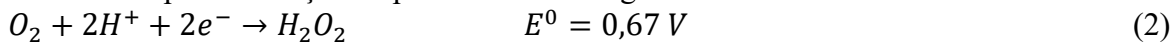
indireta (equações 2 e 3), na qual o oxigênio molecular é primeiramente reduzido para espécies intermediárias, sendo estas espécies reduzidas novamente.[5,7,8] Abaixo são representadas a rota direta e indireta para a reação de redução de oxigênio em meio ácido:

Rota direta:

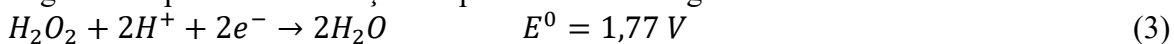


Rota indireta:

Primeira etapa – formação de peróxido de hidrogênio:



Segunda etapa – eletrorredução do peróxido de hidrogênio:



A formação de intermediários de reação na rota indireta, como o peróxido de hidrogênio (equação 2), representam reações paralelas a rota direta via 4 elétrons (equação 1). Essas espécies intermediárias podem não ser prontamente reduzidas, o que acaba aumentando seu tempo de vida no meio, diminuindo ainda mais a cinética da reação, já considerada cineticamente lenta. Sendo a rota indireta conhecida como uma reação de 2+2 elétrons (em série), ou seja, com aparente mecanismo de 4 elétrons. Além de afetar negativamente a cinética da reação, diminuindo a eficiência dos dispositivos, a rota indireta também pode causar a degradação dos eletrodos e, principalmente, das membranas das células a combustível PEM.[5,9]

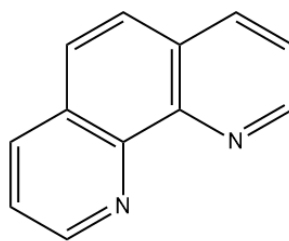
1.3 Eletrocatalisadores *Single-atom* (M-N-C)

Os eletrocatalisadores *single-atom* (SACs, do inglês: *Single atom catalysts*) são materiais promissores para o desenvolvimento de catálise heterogênea, justamente por possuírem uma performance catalítica elevada e dispersão atômica que maximiza o número de sítios ativos do catalisador. Geralmente representados por M-N-C, no qual M é o metal utilizado (M=Fe, Cu, Pt, Co, Sn, etc.) que está atômica e coordenado com nitrogênios dopados em uma matriz de carbono, possuem grande aplicação em diversos meios, como na síntese orgânica em reações de hidrogenação e oxidação. Porém sua maior influência é na área de eletrocatalise, participando de reações como a reação de redução de oxigênio, reação de evolução de oxigênio, redução eletroquímica de dióxido de carbono, reação de evolução de hidrogênio e entre muitas outras.[10] O estudo e desenvolvimento de SACs mais eficientes e estáveis são essenciais para o desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos de conversão e armazenamento de energia. Com enfoque maior na RRO, esses eletrocatalisadores são materiais muito promissores para o

desenvolvimento de células a combustível, principalmente as do tipo PEM, sendo utilizados no cátodo da célula, permitindo a produção destes dispositivos sem que seja necessário a utilização de metais preciosos, como a platina utilizada em dispositivos comerciais atuais, o que baratearia o custo da produção dos dispositivos, aumentando sua viabilidade em larga escala.[11] Atualmente os SACs com maior atividade são os eletrocatalisadores a base de ferro (Fe-N-C), de certa forma análogos aos grupos heme das células vermelhas, possuindo uma eficiência comparável a platina, chegando a obter potenciais de trabalho acima de 0,7 V. Porém seu maior desafio está relacionado a estabilidade, perdendo sua eficiência em poucas centenas de horas de uso, o que afeta sua aplicabilidade, em comparação com os catalisadores a base de platina que duram milhares de horas. Dessa forma, o estudo das rotas de degradação e desenvolvimento de estratégias para aumento da estabilidade e seletividade para rota de 4 elétrons da RRO são essenciais para a utilização desses materiais em larga escala.[9–13]

1.3.1 A utilização de fenantrolina como ligante

Para a síntese dos materiais M-N-C é necessário a utilização de um ligante para complexação do metal e incorporação deste na matriz de carbono, sendo que o ligante deve ser uma molécula orgânica com nitrogênios com pares de elétrons livres para se ligarem ao centro metálico. Diversas moléculas orgânicas podem ser utilizadas, porém estudos mostram que a fenantrolina é um ligante bi dentado com alta habilidade de complexação que permite a síntese de eletrocatalisadores com alta atividade, sendo a 1,10-fenantrolina o ligante de sua classe que apresenta materiais com maior atividade para RRO.[13–15]



1,10-Fenantrolina

Figura 2 – Molécula de 1,10-Fenantrolina. Fonte: Autoria Própria.

1.4 Eletrocatalisadores do tipo Cu-N-C

Diversos SACs mostram alta atividade para a RRO em comparação à platina, sendo o ferro o mais ativo, como mencionado anteriormente. Porém, a natureza escolhe o cobre como seu centro ativo metálico nas enzimas para realizar a RRO em diversos seres vivos, desde bactérias até mamíferos. Essa escolha pode ser atribuída a capacidade do cobre enfraquecer as ligações O-O do oxigênio molecular, graças ao seu alto potencial de redução e sua densidade de elétrons D. Dessa forma, inspirados pela natureza, o desenvolvimento de eletrocatalisadores utilizando o cobre se mostra uma estratégia interessante, já que além de mostrar seu sucesso na forma de enzimas, é um metal de relativa abundância e baixo custo de produção, o que permite o barateamento do custo de sua implementação nos dispositivos eletroquímicos.[16,17] Na literatura, existem diversos estudos utilizando o cobre como metal de escolha para os SACs, nos quais estudasse sua utilização para a RRO tanto em meio ácido quanto em meio básico, para aplicações em células a combustível e baterias metal-ar. Mesmo assim, o número de publicações é consideravelmente menor do que para os SACs a base de ferro, o que mostra uma necessidade de maior estudo no desenvolvimento destes materiais a base de cobre que mostram um grande potencial para sua aplicação.[16–18]

1.5 Adição de selênio a eletrocatalisadores tipo M-N-C

Uma estratégia atualmente explorada para o desenvolvimento de eletrocatalisadores mais eficientes e estáveis é a adição de compostos que atuam decompondo quimicamente radicais peróxido, como o selênio metálico. Essa estratégia se baseia na existência de selênio em enzimas que participam da RRO, sendo este metal responsável por agir como “*peroxide scavengers*”, ou “sequestradores de peróxido”, ou seja, responsáveis por reduzir o peróxido ou outros intermediários reativos durante a RRO que seriam capazes de degradar o material.[19] Estudos com metais como ferro e cobalto mostraram resultados promissores após a adição de selênio no material, que foi capaz de aumentar a atividade do SAC para a RRO e aumentar sua estabilidade, permitindo um uso mais prolongado do catalisador.[19,20]

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Síntese e caracterização de eletrocatalisadores a base de *single-atoms* de cobre com objetivo de avaliar a atividade e estabilidade dos materiais para a RRO em eletrólito ácido e modificação dos materiais sintetizados com selênio para investigação de efeitos na atividade e estabilidade.

2.2 Objetivos específicos

- I. Síntese dos materiais a base de *single-atom* de cobre através do método de complexação seguido por pirólise em atmosfera inerte;
- II. Investigação da influência dos parâmetros de síntese na atividade e na estabilidade frente à RRO;
- III. Modificação dos materiais com a adição de selênio através evaporação em forno de pirólise;
- IV. Caracterização estrutural dos materiais através de Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Raios X por energia dispersiva;
- V. Estudo da atividade eletrocatalítica e estabilidade dos eletrocatalisadores através de voltametrias de varredura lineares e cronoamperometrias.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Para o preparo dos eletrocatalisadores utilizou-se pó de carbono Black Pearls (Cabot), fenatrolina-orto 1,10 (Êxodo Científica), cloreto de cobre diidratado (Sigma-Aldrich), Selênio metálico em pó (Sigma-Aldrich) e álcool etílico absoluto (Êxodo científica). Para limpeza das vidrarias utilizou-se uma solução sulfonítrica formada por 50% de ácido sulfúrico (Fluka) e 50% ácido nítrico (Qhemis), em volume. As dispersões catalíticas foram preparadas com álcool etílico absoluto (Êxodo científica) e uma solução de 5% Nafion® (Sigma-Aldrich). O eletrólito foi preparado com ácido sulfúrico (Fluka) e água Milli-Q.

3.2 Síntese dos eletrocatalisadores

Para a síntese dos eletrocatalisadores, primeiramente adicionaram-se 50 mL de etanol em um balão de fundo redondo, seguidos por fenantrolina em excesso (fonte de nitrogênio) e cloreto de cobre hidratado para que se complexasse o cobre com a fenantrolina. A mistura foi mantida sob agitação e refluxo na faixa de temperatura de 70 a 80°C por 1,0 h, passado esse tempo, adicionou-se carbono black pearls a mistura e ela foi mantida sob agitação e refluxo na faixa de temperatura de 60 a 70°C por 4,0 h. A quantidade de material adicionada foi calculada para se obter um pó com 1% de cobre em massa e que tivesse uma proporção molar de nitrogênio e cobre de 27:1. Após isso, evaporou-se o etanol e o material sólido resultante foi colocado em estufa para secagem de um dia para o outro. Esse material sólido então foi colocado em uma barquinha de alumina no interior de um tubo de quartzo para ser levado a pirólise em atmosfera de argônio.[13] A pirólise foi realizada em diferentes temperaturas para estudo do efeito da temperatura na obtenção do material. As diferentes temperaturas, tempo de pirólise e rampa de aquecimento são encontradas na Tabela 1. O pó resultante obtido representa o material do tipo Cu-N-C e parte desse material foi levado novamente para pirólise para que selênio fosse evaporado e incorporado na matriz do material. Para realizar essa incorporação, uma barquinha com selênio metálico em pó foi colocada próxima a barquinha com o Cu-N-C dentro do tubo de pirólise, com uma proporção em massa de 4 selênio:1 Cu-N-C, obtendo-se o material 54:46 Se/Cu, e com proporção em massa de 2 selênio: 1 Cu-N-C, obtendo-se o material 12:88 Se/Cu.[20] Assim como no caso anterior, as diferentes especificações da pirólise se encontram na Tabela 1.

Tabela 1 – Condições de temperatura para pirólise dos materiais.

Material	Cu-N-C-745	Cu-N-C-1050	12:88 Se/Cu e 54:46 Se/Cu	Se/Cu-N-C-800
Temperatura de pirólise (°C)	745	1050	580	800
Rampa de aquecimento (°C/min)	5	5	5	5
Tempo de pirólise (h)	1	1	1	1

3.3 Caracterização eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma cela convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho um eletrodo de carbono vítreo com o material sintetizado depositado na superfície do carbono vítreo, um eletrodo de grafite como contra-eletrodo e Ag/AgCl como eletrodo de referência. Para o estudo eletroquímico, depositaram-se 25 μL da suspensão catalítica do material na superfície do eletrodo de carbono vítreo através de “*spin coating*”. O eletrólito utilizado (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}) foi saturado com gás oxigênio, sendo este mantido em borbulhamento durante as medidas. As técnicas utilizadas foram de voltametria de varredura linear e cronoamperometria para determinação da atividade e estabilidade dos materiais após testes de ciclagem. As suspensões dos catalisadores foram preparadas adicionando-se 5 mg do catalisador em 200 μL de etanol em um eppendorf, mantendo em ultrassom por 5 min, então, adicionaram-se 50 μL da solução de 5% Nafion, retornando a suspensão ao ultrassom por mais 5 min.

3.4 Caracterização estrutural

Para caracterização estrutural dos eletrocatalisadores sintetizados foram realizados experimentos de difração de Raios X para determinação de cristalinidade e fases formadas no material. Para os materiais aos quais selênio foi adicionado, espectroscopia de dispersão de Raios X foi utilizada para a identificação da proporção de Selênio:Cobre obtida após pirólise.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difração de Raios X (DRX)

Para análise estrutural dos materiais obtidos, utilizou-se a técnica de difração de Raios X, varrendo-se de 10° a 100° em uma velocidade de varredura de $1,0^\circ \text{ min}^{-1}$. A Figura 2 apresenta os difratogramas obtidos para os SACs de cobre. Observa-se um perfil pouco cristalino com um pico alargado entre 20° e 30° relacionado ao carbono amorfo do material, que possui este comportamento graças a reflexão do carbono no empilhamento das estruturas aromáticas.[21,22] Além disso, possui alguns picos bem definidos que são atribuídos a *clusters* e partículas de cobre metálico no material ($2\theta = 43,30^\circ$ e $50,38^\circ$).[23] Portanto, os materiais

obtidos são, possivelmente, uma mistura de átomos de cobre dispersos e *clusters* e partículas de cobre. A Figura 3 apresenta os difratogramas para os SACs de cobre com selênio. Observa-se o mesmo comportamento, com alguns picos mais definidos, sendo estes atribuídos a *clusters* de selênio ($2\theta = 29,49^\circ$) e, muito provavelmente, a formação de seleneto de cobre, já que a pirólise é realizada na presença de matéria orgânica em alta temperatura, capaz de reduzir o selênio metálico em seleneto ($2\theta = 26,71^\circ$ e $44,46^\circ$). Sendo assim, esses materiais são uma mistura de átomos dispersos na matriz, *clusters* de selênio metálico e seleneto de cobre.[24–26]

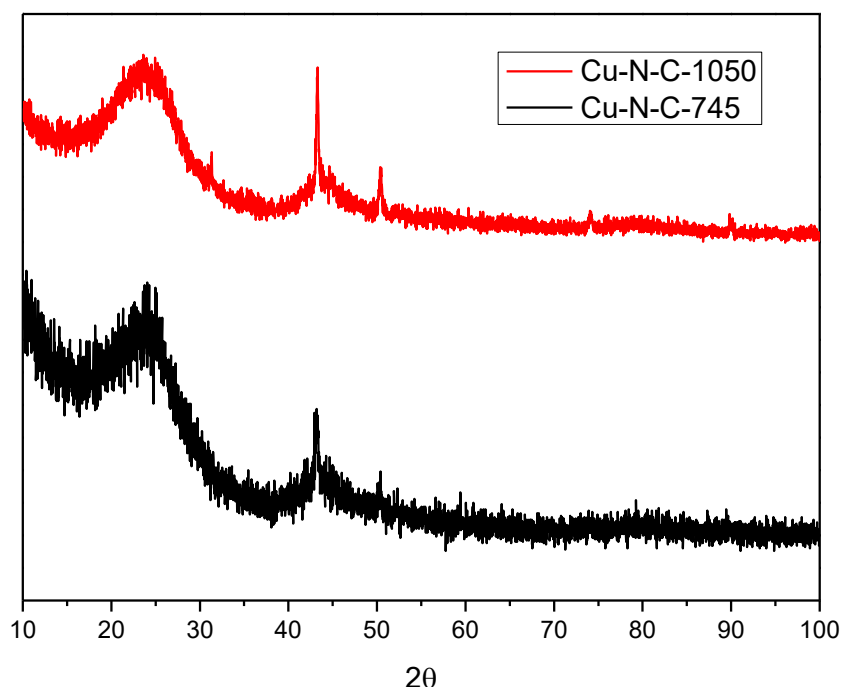


Figura 3 – Espectros de difração de Raios X para os materiais de *single-atom* de cobre sintetizados com temperaturas de pirólise de 745 °C (preto) e 1050 °C (vermelho).

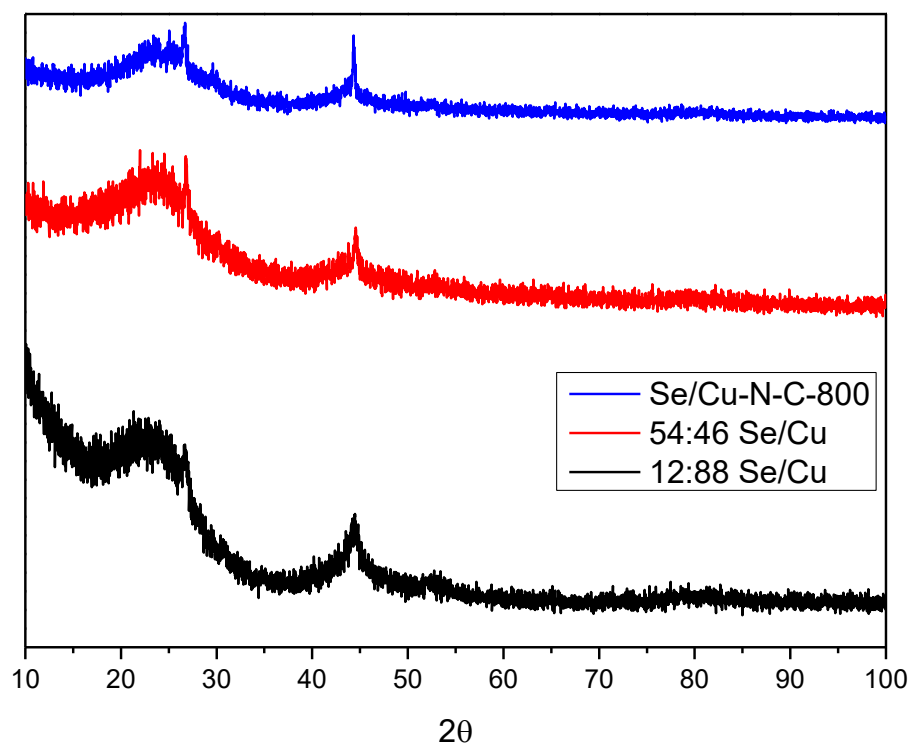


Figura 4 – Espectros de difração de Raios X para os materiais de *single-atom* de cobre-selênio sintetizados a 580 °C (preto, de composição 12:88 Se/Cu; vermelho, de composição 54:46 Se/Cu) e a 800 °C (azul).

4.1.1 Efeito do tratamento ácido nos eletrocatalisadores de Cu-N-C e Se/Cu-N-C

Foi realizado um tratamento ácido com os materiais com o objetivo de remover os *clusters* e partículas metálicas presentes na matriz, obtendo-se assim um material majoritariamente formado por metal dispersado atômicamente na matriz de carbono dopado com nitrogênio. Para isso, manteve-se o material sob agitação na solução eletrolítica de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ durante cerca de 16 h, seguido pela filtração e secagem do material para posterior análise. No caso dos SACs de cobre, observa-se na Figura 4, o desaparecimento dos picos definidos que estavam atrelados a *clusters* de cobre. Para os SACs de cobre-selênio, apresentados na Figura 5, nota-se uma diminuição considerável dos picos de difração, incluindo o desaparecimento do pico relacionado ao cobre. A presença remanescente de picos em $2\theta = 29,73^\circ$ e $43,65^\circ$ se dá a *clusters* de selênio metálico que não foram removidos pelo ácido. Estes resultados indicam que a remoção do cobre não coordenado foi bem-sucedida. Em ambos os

materiais, é necessária a confirmação da presença de estruturas *single-atom* através de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.

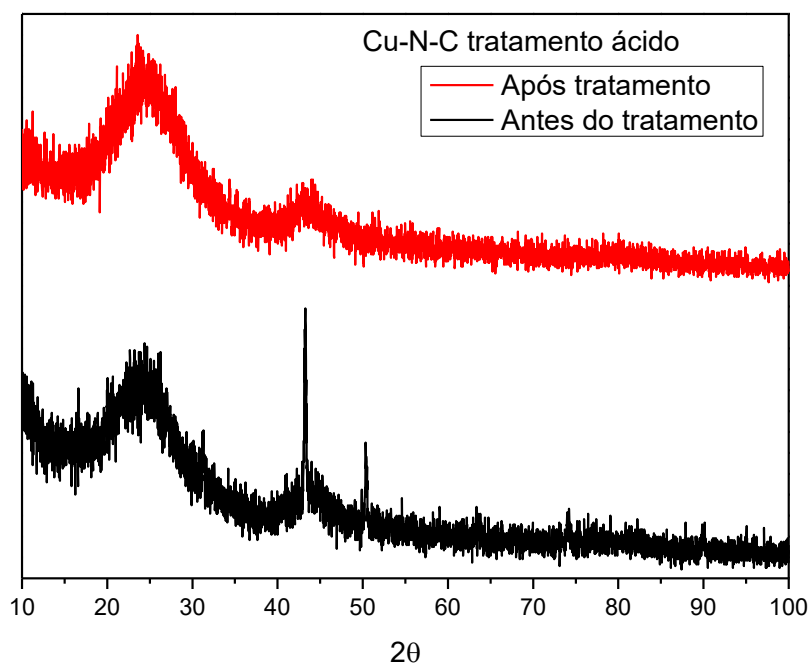


Figura 5 – Espectros de difração de Raios X para o material de *single-atom* de cobre sintetizado a 1050 °C antes (preto) e após (vermelho) tratamento ácido.

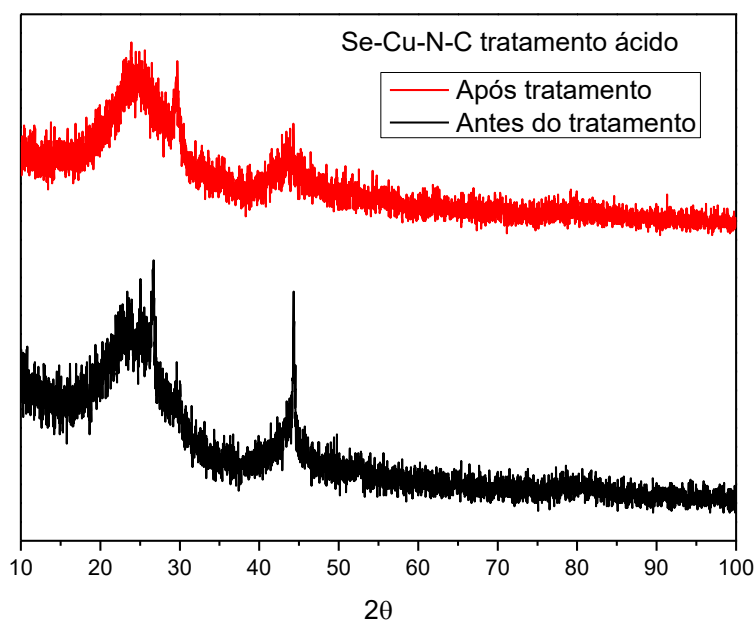


Figura 6 – Espectros de difração de Raios X para o material de *single-atom* de cobre-selênio sintetizado a 800 °C antes (preto) e após (vermelho) tratamento ácido.

4.2 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Para determinação da proporção de selênio e cobre obtida nos materiais realizaram-se medidas de espectroscopia de energia dispersiva. Obtiveram-se dois materiais para a menor temperatura de pirólise, um com maior concentração de selênio (cerca de 54% de selênio em proporção atômica) e um de menor concentração de selênio (cerca de 12% de selênio em proporção atômica), sendo denominados de SAC 54:46 Se/Cu e SAC 12:88 Se/Cu, respectivamente. As Figuras 6 e 7 apresentam os espectros obtidos para os materiais de menor e maior concentração de selênio, respectivamente.

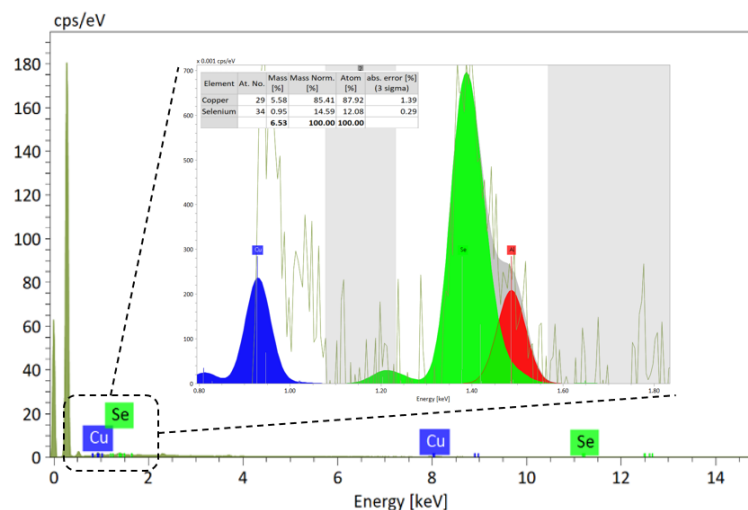


Figura 7 – Espectro obtido por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X para o material baseado no Cu-N-C-745 com selênio incorporado a 580 °C, denominado: SAC 12:88 Se/Cu.

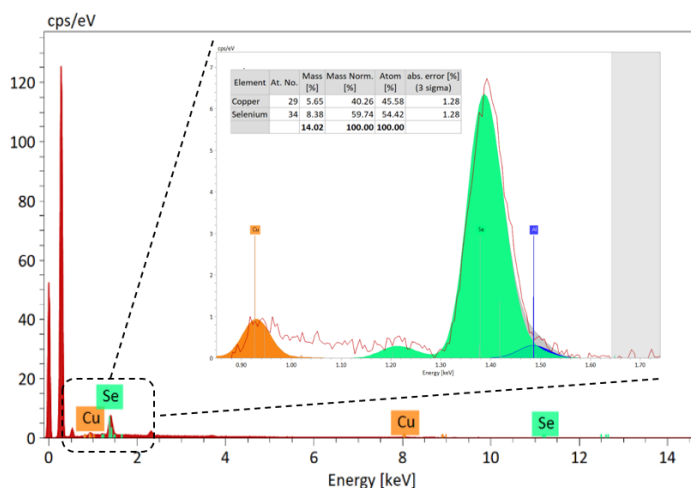


Figura 8 – Espectro obtido por Espectroscopia de energia dispersiva para o material baseado no Cu-N-C-745 com selênio incorporado a 580 °C, denominado: SAC 54:46 Se/Cu.

Para o material tratado a uma maior temperatura de pirólise, realizou-se um tratamento ácido como descrito anteriormente, obtendo-se assim um material pré-tratamento ácido e pós-tratamento ácido. O material pré-ácido possui em média uma proporção atômica de 76,12% de selênio e 23,88% de cobre, sendo seu espectro indicado na Figura 8. Já o material pós-ácido possui uma proporção atômica de 54% de selênio e 46% de cobre, o que indica que boa parte do selênio foi removido pelo ácido, aproximando o material de uma das composições de baixa temperatura de pirólise, sendo seu espectro indicado na Figura 9.

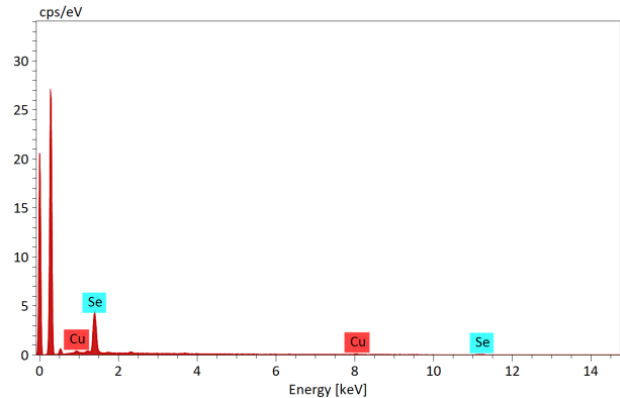


Figura 9 – Espectro obtido por Espectroscopia de energia dispersiva para o material baseado no Cu-N-C-1050 com selênio incorporado a 800 °C, denominado Se/Cu-N-C-800 antes de tratamento ácido.

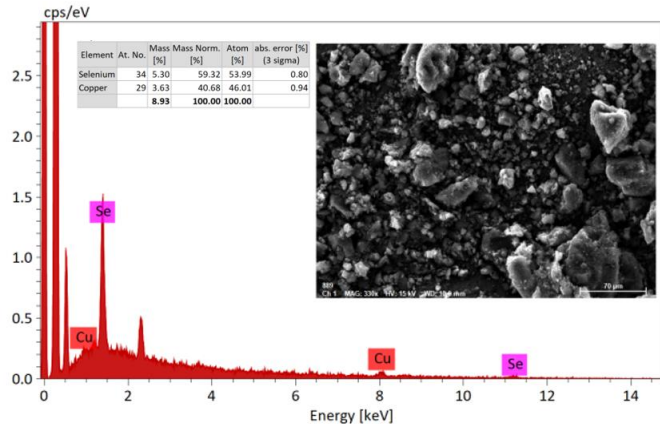


Figura 10 – Espectro obtido por Espectroscopia de energia dispersiva para o material baseado no Cu-N-C-1050 com selênio incorporado a 800 °C, denominado Se/Cu-N-C-800 após tratamento ácido.

4.3 Atividade do Cu-N-C

4.3.1 Influência da temperatura de pirólise

A temperatura durante a pirólise influencia diretamente nas propriedades do material obtido. Para otimização desse parâmetro, foram preparados SACs de cobre nas temperaturas de 745 °C e 1050 °C, avaliando-se a atividade eletroquímica obtida através de voltametria linear. A Figura 10 apresenta os voltamogramas de varredura linear para a RRO obtidos para os materiais com diferentes temperaturas de pirólise. Observa-se que o material com maior temperatura de pirólise possui uma maior atividade para a RRO do que o material com menor temperatura de pirólise. Possíveis razões para esse feito envolvem uma maior dispersão atômica do cobre em temperaturas mais elevadas durante a pirólise, permitindo assim que haja mais sítios ativos para a RRO. Dessa forma, para diversas avaliações posteriores considerou-se a utilização do material pirolisado a 1050 °C, justamente por possuir uma performance catalítica mais elevada, sendo esta atividade catalítica, em meio ácido, superior a atividade reportada na literatura.[11,16,17]

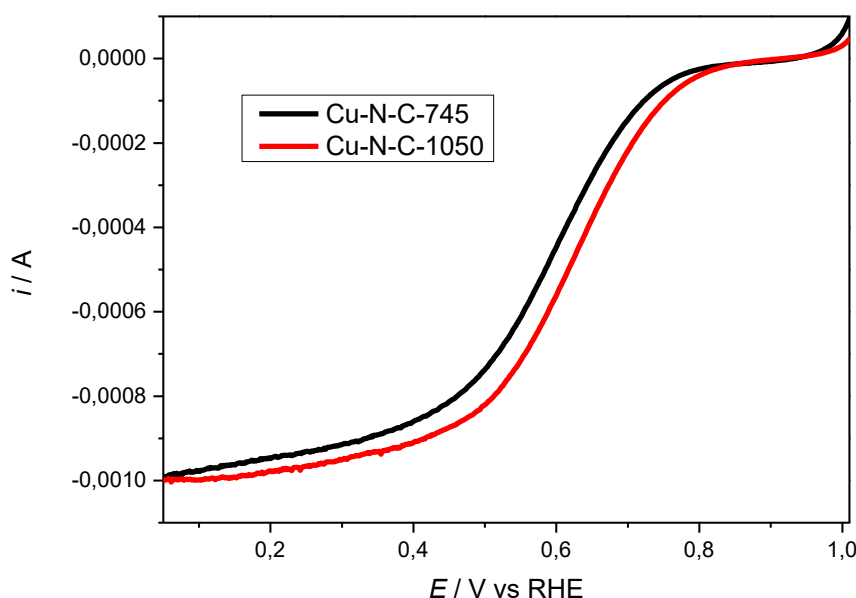


Figura 11 –Voltametria de varredura linear para os catalisadores formados por *single-atom* de cobre sintetizados por pirólise a 745 °C (preto) e a 1050 °C (vermelho). Eletrólito: 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄; velocidade de varredura: 1,0 mV s⁻¹.

4.3.2 Influência da carga de catalisador na camada de material

Para otimização dos estudos de atividade eletrocatalítica, investigou-se o efeito da carga de suspensão catalítica depositada na superfície do carbono vítreo. Para isso, utilizou-se o material Cu-N-C-1050 para o estudo da influência da carga através da deposição da suspensão na superfície do eletrodo através de “*spin-coating*”, sendo 5 μL depositados na superfície do eletrodo, a suspensão mantida em ultrassom por 2 min e então adicionou-se novamente a suspensão até que se alcança-se a quantidade desejada da camada. Foram analisadas as atividades de eletrodos com 5, 10, 20 e 25 μL de suspensão depositada, sendo o resultado apresentado na Figura 11. Observa-se uma tendência do aumento do valor de meia-onda na curva de polarização para a RRO com o aumento da carga de catalisador depositado no eletrodo. Vale ressaltar, aqui, que curvas obtidas com maior carga (não mostradas) não apresentaram aumento de atividade e de corrente limite difusional. Assim, decidiu-se prosseguir com eletrodos com cargas obtidas com depósito de 25 μL .

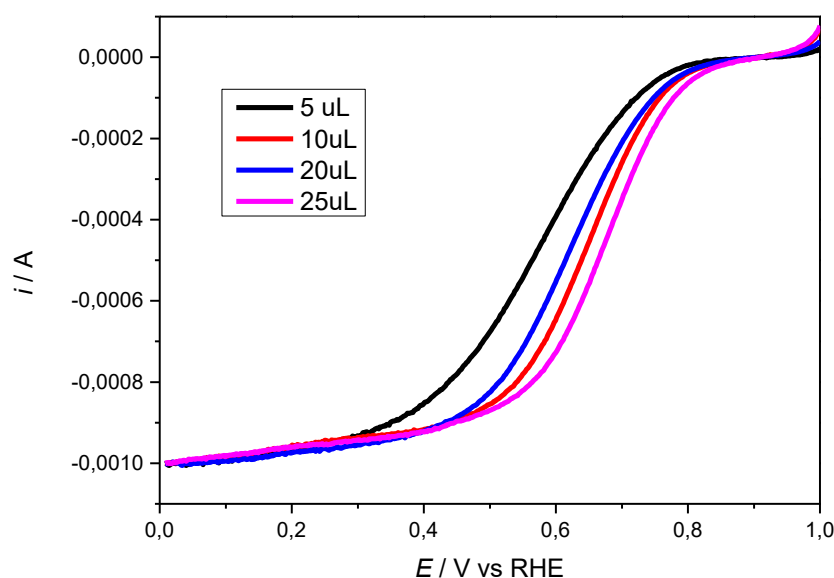


Figura 12 – Voltametria de varredura linear para o material Cu-N-C-1050 com diferentes cargas da camada (5 μL : preto; 10 μL : vermelho; 20 μL : azul; 25 μL : rosa). Eletrólito: 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄; velocidade de varredura: 1,0 mV s⁻¹.

4.3.3 Efeito do tratamento ácido na atividade do Cu-N-C para a RRO

Para analisar o efeito do tratamento ácido, utilizou-se o material Cu-N-C-1050, já que este possui maior atividade para a RRO. Realizaram-se medidas de voltametria de varredura linear para verificar a possibilidade de perda de atividade após o tratamento. A Figura 12 mostra as curvas de varredura linear para a RRO obtidas para o SAC Cu-N-C antes e depois do tratamento. Pode-se observar que há um mínimo de perda de atividade, de cerca de 22 mV, com uma curva mais bem definida. Levando em consideração os dados de DRX, pode-se afirmar, assim, que a atividade para a RRO é resultante dos “*single-atoms*” de cobre presentes na matriz e não dos “*clusters*” ou partículas de cobre metálico no material. A pequena perda de atividade observada, possivelmente, está relacionada com uma eventual demetalção dos sítios Cu-N-C, devido à protonação dos nitrogênios que coordenam os átomos de cobre.

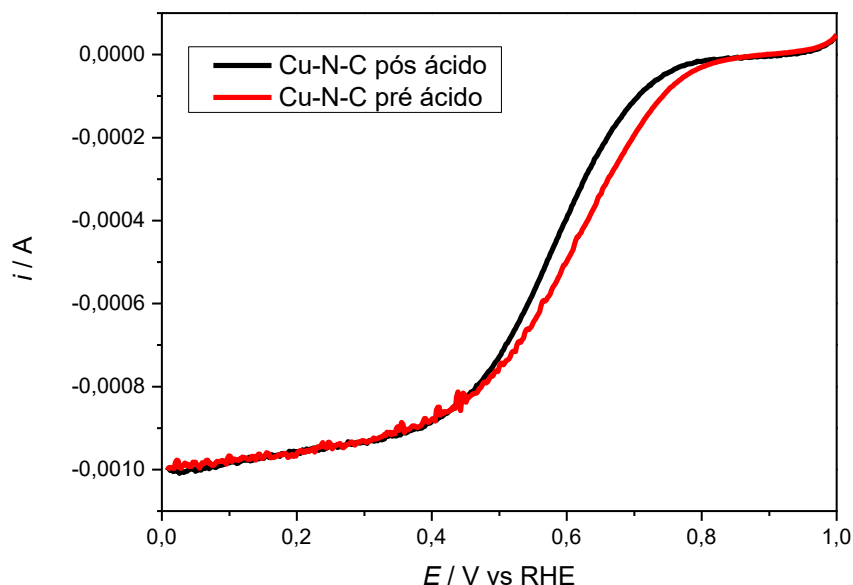


Figura 13 –Voltametria de varredura linear para o eletrocatalisador Cu-N-C-1050 de antes (vermelho) e depois (preto) do tratamento ácido. Eletrólito: $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$; velocidade de varredura: $1,0 \text{ mV s}^{-1}$.

4.4 Estabilidade do Cu-N-C

4.4.1 Influência da temperatura de pirólise

Além da influência da temperatura de pirólise na atividade catalítica, avaliou-se a influência da temperatura na estabilidade do material obtido. Para essa avaliação, realizou-se uma medida prévia de voltametria linear do material e então, realizou-se uma ciclagem

cronoamperométrica do material variando-se o potencial de 0,39 V a 0,69 V durante 6 segundos por 10 mil ciclos, sendo este denominado o teste de estabilidade (TE). A Figura 13 mostra os voltamogramas obtidos para os SACs Cu-N-C-745 e Cu-N-C-1050 antes e após os 10 mil ciclos do teste de estabilidade. Pode-se observar que o material sintetizado a 1050 °C, além de ter maior atividade para RRO, também teve uma perda menor de estabilidade durante o teste, sendo que antes dos 10 mil ciclos, sua meia onda era de aproximadamente 0,654 V e após o teste 0,603 V, indicando uma perda de 51 mV. Já no caso do material sintetizado a 745 °C, sua meia onda antes do teste era de aproximadamente 0,622 V e após o teste de 0,539 V, uma perda de 83 mV. Uma possível explicação para esse comportamento é a de que em temperaturas menores os átomos de cobre não são adequadamente ancorados na matriz de carbono dopado com nitrogênio, portanto, durante seu uso, os sítios ativos se degradam com maior facilidade, em comparação ao caso com maior temperatura de pirólise. Além disso, em altas temperaturas ocorre a grafitização do carbono da rede, fazendo com que este se torne mais resistente a degradação eletroquímica ou ácida durante a utilização do eletrocatalisador.

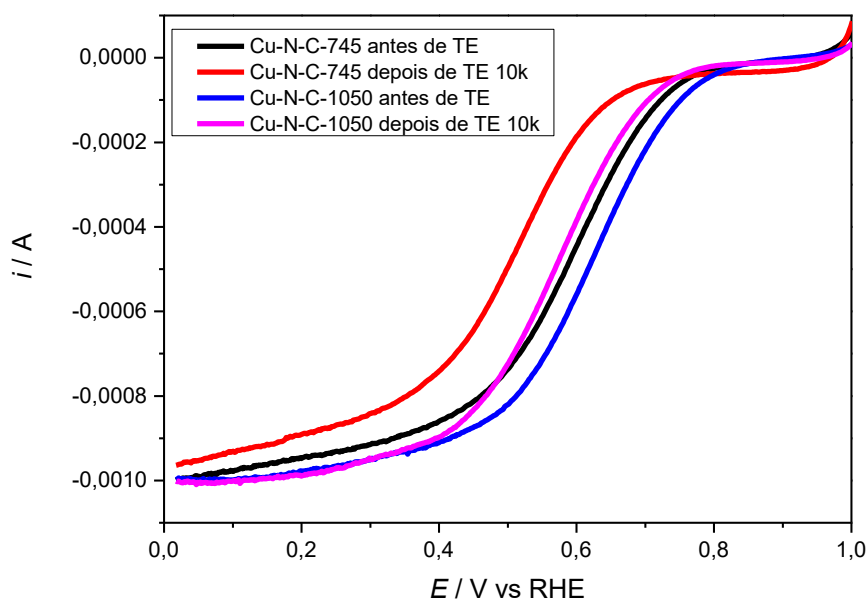


Figura 14 –Voltametria de varredura linear para os SACs de cobre sintetizados a diferentes temperaturas de pirólise (745 °C e 1050 °C) antes do teste de estabilidade (Preto: Cu-N-C-745; Azul: Cu-N-C-1050) e após o teste de estabilidade de 10 mil ciclos (Vermelho: Cu-N-C-745; Rosa: Cu-N-C-1050). Eletrólito: 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄; velocidade de varredura: 1,0 mV s⁻¹.

4.4.2 Efeito do tratamento ácido na estabilidade do Cu-N-C

Além da verificação da atividade antes e após tratamento ácido, analisou-se a estabilidade do material que passou por tratamento ácido. A Figura 14 mostra os voltamogramas obtidos antes e após 10 mil ciclos para o material Cu-N-C-1050 após tratamento ácido, chamado de Cu-N-C-ÁCIDO. Pode-se observar que a perda de atividade foi de aproximadamente 58 mV, um valor próximo da perda de atividade do material não tratado com ácido, que foi cerca de 51 mV. Este comportamento também corrobora com a afirmação de que os “clusters” de cobre metálico não são ativos para a RRO. Assim, a perda de atividade observada tem relação com a degradação dos sítios de cobre durante a RRO em meio ácido.

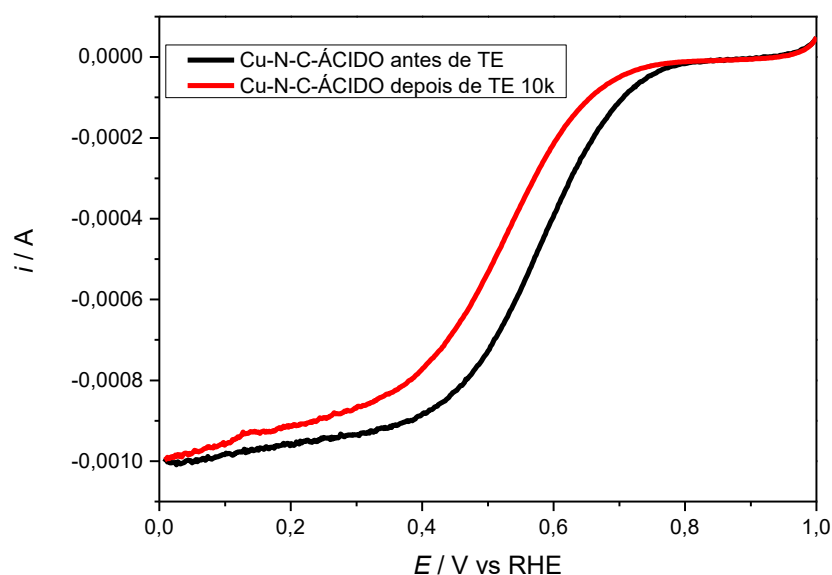


Figura 15 –Voltametria de varredura linear para o SAC de cobre sintetizado a 1050 °C e com tratamento ácido antes (preto) e após (vermelho) teste de estabilidade de 10 mil ciclos. Eletrólito: 0,5 mol L⁻¹H₂SO₄; velocidade de varredura: 1,0 mV s⁻¹.

4.5 Atividade do Se-Cu-N-C

4.5.1 Influência da temperatura de pirólise e composição

Os materiais com selênio e cobre foram sintetizados em diferentes condições, sendo que para Cu-N-C-745, incorporou-se selênio a uma temperatura de 580 °C, obtendo-se os materiais 12:88 Se/Cu e 54:46 Se/Cu, variando-se a composição de selênio no momento da evaporação. Já para o material Cu-N-C-1050, incorporou-se selênio a uma temperatura de 800 °C, obtendo-se o Se/Cu-N-C-800. Para analisar a diferença de atividade dos materiais obtidos, em função da temperatura de preparação e composição, realizaram-se voltametrias lineares dos materiais nas

mesmas condições eletroquímicas e comparou-se o resultado obtido com o material Cu-N-C-1050, contendo apenas cobre. A Figura 15 mostra os voltamogramas de varredura linear obtidos, onde observa-se que ambos os materiais com menor temperatura de pirólise tiveram uma atividade inferior, o que condiz com o comportamento observado para os materiais com apenas cobre. O material de selênio-cobre de alta temperatura possui uma atividade que chega até ser superior ao material de cobre puro, o que indica que o selênio incorporado na matriz traz um aumento de atividade para o material.

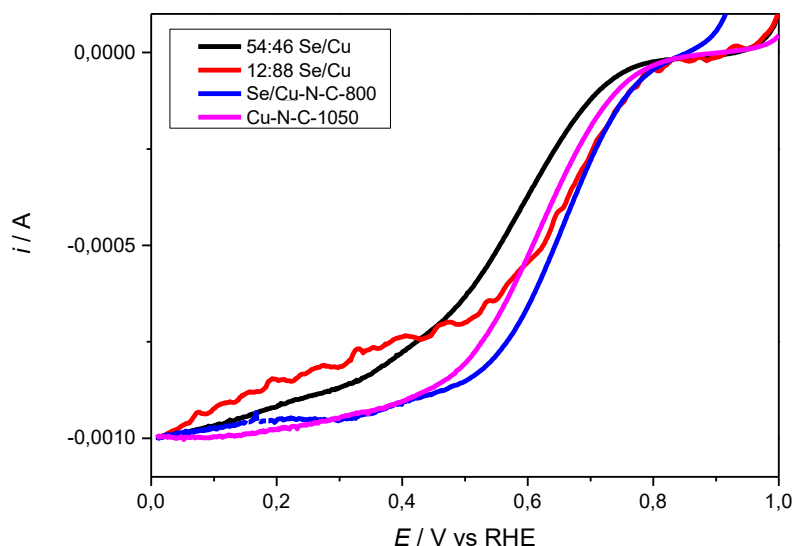


Figura 16 – Voltametria de varredura linear para os SACs de cobre-selênio sintetizados com base no Cu-N-C-745 a uma temperatura de pirólise de 580 °C com diferentes composições (12:88 Se/Cu: vermelho; 54:46 Se/Cu: preto), para o SAC de cobre-selênio sintetizado com base no Cu-N-C-1050 a uma temperatura de 800 °C (Se/Cu-N-C-800: azul) e para o SAC Cu-N-C-1050 (rosa) para efeitos de comparação. Eletrólito: 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄; velocidade de varredura: 1,0 mV s⁻¹.

4.5.2 Efeito do tratamento ácido na atividade para a RRO de materiais com Selênio

Assim como no caso do SAC de cobre, realizou-se tratamento ácido para a remoção dos “clusters” e partículas metálicas presentes no material Se/Cu-N-C-800. Para avaliar a influência do tratamento na atividade realizou-se voltametria linear, sendo os voltamogramas obtidos apresentados na Figura 16. Pode-se observar que há uma perda leve de atividade para o material, de cerca de 41 mV, o que indica que os “clusters” presentes tinham uma influência considerável na atividade do material obtido, o que difere um pouco do caso do material com apenas cobre. Dessa forma, há a possibilidade que a influência maior na atividade do material seja proveniente

de um efeito da associação dos “clusters” de selênio metálico com os *single-atoms* de cobre (por exemplo, adsorção em sítio duplo) ou até mesmo do seleneto de cobre formado. Assim, o tratamento ácido deve remover dos “clusters” de selênio, diminuindo a atividade global do catalisador.

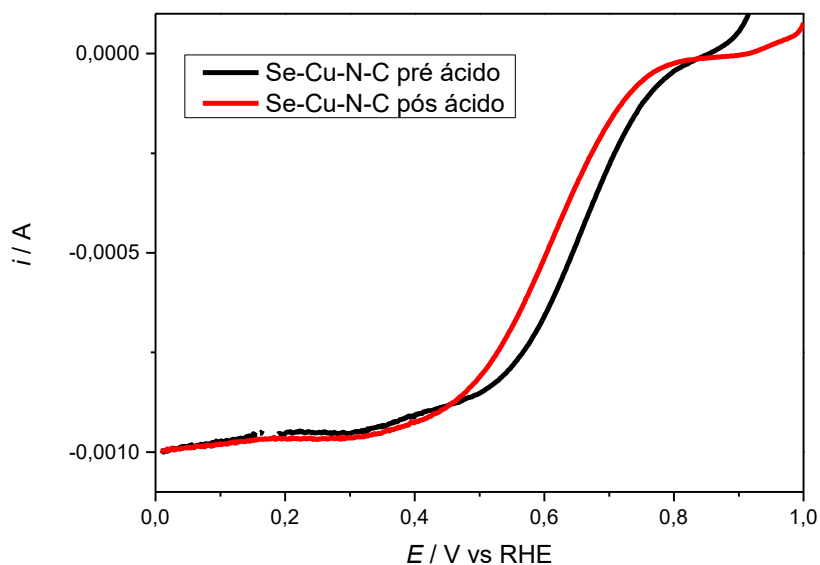


Figura 17 – Voltametria de varredura linear para o SAC de cobre-selênio sintetizado com base no Cu-N-C-1050 a 800 °C, denominado Se/Cu-N-C-800, antes (preto) e após (vermelho) tratamento ácido. Eletrólito: 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄; velocidade de varredura: 1,0 mV s⁻¹.

4.6 Estabilidade dos catalisadores de Se-Cu-N-C

4.6.1 Influência da temperatura de pirólise

Para avaliação da estabilidade, compararam-se os materiais sintetizados a 745 °C com os materiais com selênio incorporado a 580 °C e os materiais sintetizados a 1050 °C com os materiais com selênio incorporado a 800 °C, através da avaliação da atividade antes e após o teste de estabilidade de ciclagem de 10 mil ciclos. A Figura 17 mostra as curvas obtidas para a RRO para os materiais Cu-N-C-1050 e Se/Cu-N-C-800, antes e após teste de estabilidade. Pode-se observar que a perda de atividade do material com selênio e cobre foi de cerca de 58 mV e a perda de atividade do material com cobre puro foi de cerca de 47 mV. Portanto, mesmo que o material com cobre puro tenha tido uma perda menor de atividade, o material com cobre e selênio apresentou uma atividade ainda superior, mesmo após 10 mil ciclos no TE, o que é um atrativo interessante para a adição do selênio. A Figura 18 mostra os voltamogramas obtidos para 54:46 Se/Cu e o Cu-N-C-745 antes e após o teste de estabilidade. Pode-se observar que

antes do teste de estabilidade ambos os materiais possuíam uma atividade para RRO praticamente idêntica, porém, após os 10 mil ciclos do TE, vemos que o material com cobre e selênio foi capaz de reter mais a sua atividade do que o material com apenas cobre, representando uma perda de atividade de aproximadamente 36 mV para o material com cobre selênio, frente a perda de 80 mV para o material com apenas cobre. Isso indica, que para a baixa temperatura, o selênio presente tem influência na estabilidade do material utilizado.

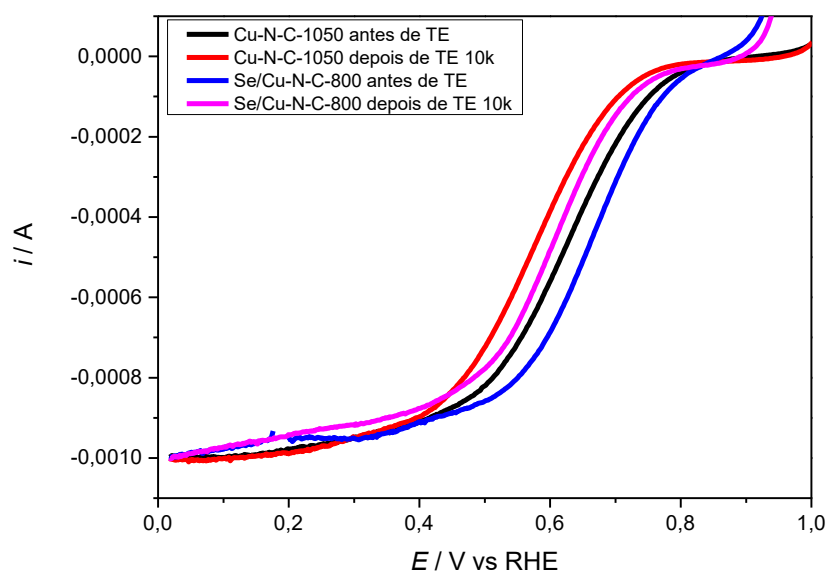


Figura 18 – Voltametria de varredura linear antes e após 10 mil ciclos do teste de estabilidade para os catalisadores de cobre sintetizados a 1050 °C (preto: antes; vermelho: depois) e cobre-selênio, baseado no Cu-N-C-1050, com selênio incorporado a 800 °C (azul: antes; rosa: depois). Eletrólito: 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄; velocidade de varredura: 1,0 mV s⁻¹.

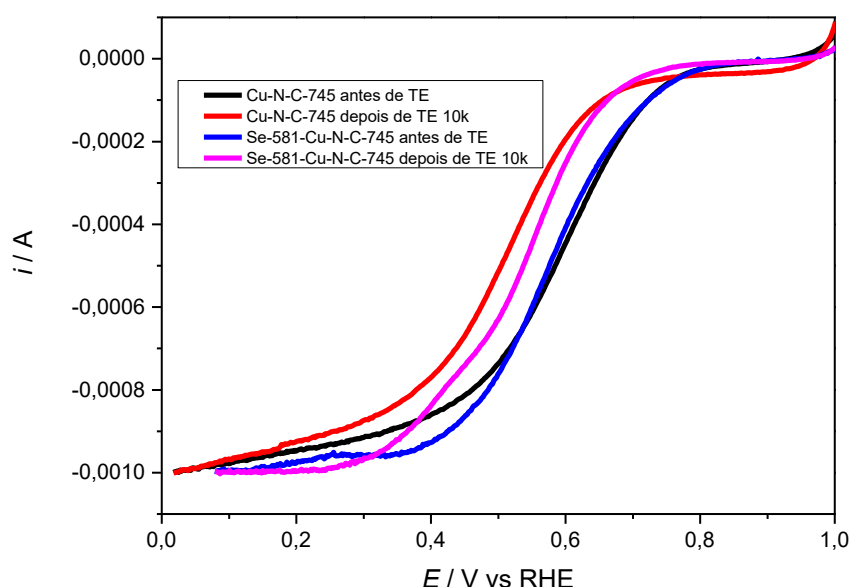


Figura 19 – Voltametria de varredura linear antes e após 10 mil ciclos do teste de estabilidade para os SACs de cobre sintetizados a 745 °C (preto: antes; vermelho: depois) e cobre-selênio, baseados no Cu-N-C-745, com selênio incorporado a 800 °C (azul: antes; rosa: depois). Eletrólito: 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄; velocidade de varredura: 1,0 mV s⁻¹.

4.6.2 Efeito do tratamento ácido na estabilidade de materiais com Selênio

Além da avaliação da atividade, avaliou-se o efeito do tratamento ácido para a estabilidade do SAC Se/Cu-N-C-800 para a RRO. A Figura 19 apresenta os voltamogramas de varredura linear para a RRO obtidos para Se/Cu-N-C-800 sem tratamento ácido (Se-Cu-N-C) e com tratamento ácido (Se-Cu-N-C-ÁCIDO), antes e após o teste de estabilidade de 10 mil ciclos. Assim como anteriormente, o material após tratamento ácido possui uma atividade inicial inferior ao material sem o tratamento ácido. Porém, observando o comportamento dos materiais, nota-se que o material após o tratamento ácido tem uma estabilidade superior ao material sem tratamento ácido, mesmo que com atividade levemente inferior. Sendo que, a perda de atividade para o material após o tratamento ácido foi de apenas 19 mV, frente aos 80 mV de perda de atividade para o material sem tratamento ácido. Isso indica que as partículas removidas no tratamento ácido, mesmo que tragam um aumento de atividade, degradam-se rapidamente durante o uso do SAC para a RRO em meio ácido, mostrando a importância do desenvolvimento do material e equilíbrio entre atividade catalítica e estabilidade do catalisador.

Além disso, no *inset* da Figura 19, têm-se uma ampliação da voltametria de varredura linear na região de potenciais altos com expansão de escala para os regimes anódicos, sendo possível observar fenômenos de oxidação no material antes do tratamento ácido, tanto antes

quanto após 10 mil ciclos do teste de estabilidade. A corrente anódica pode ser associada à eletrooxidação do selênio metálico presente em *clusters* (ou partículas) ou na forma de seleneto de cobre.

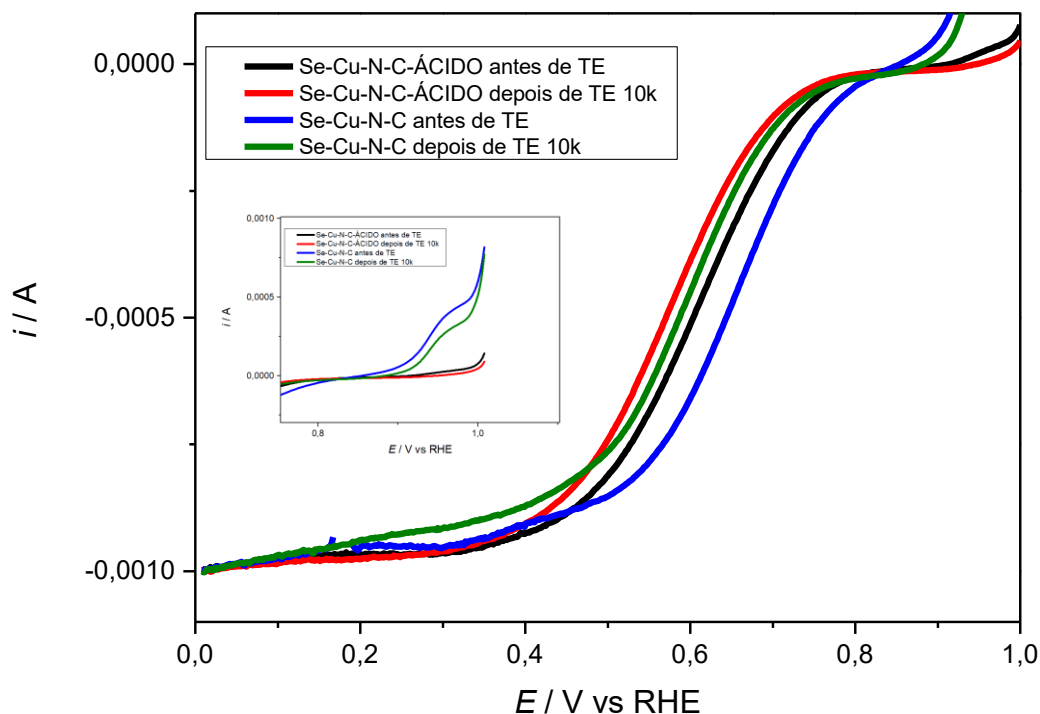


Figura 20 –Voltametria de varredura linear antes e após 10 mil ciclos do teste de estabilidade para o SAC Se/Cu-N-C-800 sem tratamento ácido (azul: antes de TE; vermelho: depois de TE) e com tratamento ácido (preto: antes de TE; verde: depois de TE). *Inset*: Ampliação da voltametria de varredura linear na região entre 0,8 e 1,0V com expansão de escala para regiões anódicas. Eletrólito: $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$; velocidade de varredura: $1,0 \text{ mV s}^{-1}$.

4.7 Atividade e estabilidade dos eletrocatalisadores após tratamento ácido

Como observado anteriormente, o tratamento ácido afeta mais significativamente o material com selênio incorporado. Dessa forma, comparou-se os materiais com e sem selênio após tratamento ácido para se analisar o desempenho de ambos para a RRO, principalmente analisando o efeito da estabilidade. A Figura 20 apresenta os voltamogramas de varredura linear para RRO obtidos antes e após 10 mil ciclos do teste de estabilidade para os catalisadores Cu-N-C-1050 (Cu-N-C-ÁCIDO) e Se/Cu-N-C-800 (Se-Cu-N-C-ÁCIDO) após tratamento ácido. Observa-se que o catalisador com selênio possui uma maior atividade inicial em comparação ao catalisador sem selênio, indicando sua contribuição à atividade para RRO. Além disso, o

material com selênio tem uma estabilidade mais elevada em comparação ao material com apenas cobre, tendo uma perda de 35 mV frente a uma perda de 60 mV após 10 mil ciclos, respectivamente. O tratamento ácido deve remover espécies de cobre e selênio vizinhas, que são ativas para RRO (sítios duais), mas instáveis em ácido. Isso deve explicar o aumento de estabilidade em comparação aos materiais sem tratamento ácido (Figura 17). Assim, estes resultados indicam um efeito importante do Se incorporado no catalisador, possivelmente, atuando como *scavengers* de radicais peróxido, diminuindo a degradação dos sítios ativos formados pelos single-atoms de Cu. Este aspecto será investigado como próxima etapa do trabalho utilizando-se medidas de eletrodo de disco-anel rotatório.

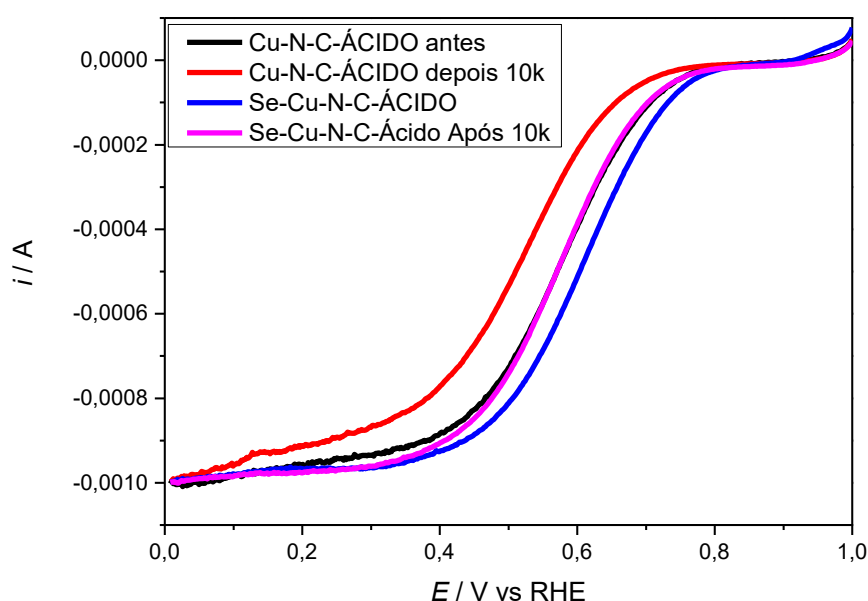


Figura 21 – Voltametria de varredura linear antes e após 10 mil ciclos do teste de estabilidade para o SAC Cu-N-C-1050 após tratamento ácido (preto: antes de TE; vermelho: depois de TE) e para o SAC Se/Cu-N-C-800 após tratamento ácido (azul: antes de TE; rosa: depois de TE). Eletrólito: $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$; velocidade de varredura: $1,0 \text{ mV s}^{-1}$.

5. CONCLUSÃO

Com os resultados deste trabalho foi possível verificar que o aumento na temperatura de pirólise para catalisadores *single-atom* de cobre tem direta influência na atividade e estabilidade do material, sendo obtido a 1050°C um material com uma atividade em meio ácido para RRO (meia onda = 0,654 V) maior do que a reportada na literatura (cerca de 0,5V). Além disso, para os materiais sintetizados a 745 °C, nos quais foi incorporado selênio a 580 °C, observou-se um aumento na estabilidade após 10 mil ciclos, indicando que a presença do selênio nesses materiais é capaz de diminuir a perda de atividade dos mesmos durante o uso. Para os materiais sintetizados a 1050 °C com incorporação de selênio a 800 °C também foi observado um aumento na atividade e estabilidade do catalisador, após tratamento ácido, indicando que o selênio deve atuar com um *scavenger* de radicais peróxido e, assim, é um candidato interessante como aditivo para a melhoria da performance dos materiais Cu-N-C.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Boudghene Stambouli, E. Traversa, Fuel cells, an alternative to standard sources of energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 6 (2002) 295–304. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(01\)00015-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1364-0321(01)00015-6).
- [2] M. Muthukumar, N. Rengarajan, B. Velliyangiri, M.A. Omprakas, C.B. Rohit, U. Kartheek Raja, The development of fuel cell electric vehicles – A review, *Mater Today Proc* 45 (2021) 1181–1187. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.679>.
- [3] W.R.W. Daud, R.E. Rosli, E.H. Majlan, S.A.A. Hamid, R. Mohamed, T. Husaini, PEM fuel cell system control: A review, *Renew Energy* 113 (2017) 620–638. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.06.027>.
- [4] A. Pramuanjaroenkij, S. Kakaç, The fuel cell electric vehicles: The highlight review, *Int J Hydrogen Energy* 48 (2023) 9401–9425. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.103>.
- [5] C. Song, J. Zhang, Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction, in: J. Zhang (Ed.), *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, Springer London, London, 2008: pp. 89–134. https://doi.org/10.1007/978-1-84800-936-3_2.
- [6] D.-W. Wang, D. Su, Heterogeneous nanocarbon materials for oxygen reduction reaction, *Energy Environ Sci* 7 (2014) 576–591. <https://doi.org/10.1039/C3EE43463J>.
- [7] A. Kulkarni, S. Siahrostami, A. Patel, J.K. Nørskov, Understanding Catalytic Activity Trends in the Oxygen Reduction Reaction, *Chem Rev* 118 (2018) 2302–2312. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00488>.

- [8] M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, R. Chenitz, Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Chem Rev* 116 (2016) 3594–3657.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00462>.
- [9] V.A. Sethuraman, J.W. Weidner, A.T. Haug, M. Pemberton, L. V Protsailo, Importance of catalyst stability vis-à-vis hydrogen peroxide formation rates in PEM fuel cell electrodes, *Electrochim Acta* 54 (2009) 5571–5582.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.04.062>.
- [10] M. Gong, A. Mehmood, B. Ali, K.-W. Nam, A. Kucernak, Oxygen Reduction Reaction Activity in Non-Precious Single-Atom (M–N/C) Catalysts—Contribution of Metal and Carbon/Nitrogen Framework-Based Sites, *ACS Catal* 13 (2023) 6661–6674.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.3c00356>.
- [11] F. Luo, A. Roy, L. Silvioli, D.A. Cullen, A. Zitolo, M.T. Sougrati, I.C. Oguz, T. Mineva, D. Teschner, S. Wagner, J. Wen, F. Dionigi, U.I. Kramm, J. Rossmeisl, F. Jaouen, P. Strasser, P-block single-metal-site tin/nitrogen-doped carbon fuel cell cathode catalyst for oxygen reduction reaction, *Nat Mater* 19 (2020) 1215–1223.
<https://doi.org/10.1038/s41563-020-0717-5>.
- [12] Y. Wu, X. Li, K. Hua, X. Duan, R. Ding, Z. Rui, F. Cao, M. Yuan, J. Li, J. Liu, Generalized Encapsulations of ZIF-Based Fe–N–C Catalysts with Controllable Nitrogen-Doped Carbon for Significantly-Improved Stability Toward Oxygen Reduction Reaction, *Small* 19 (2023) 2207671.
<https://doi.org/10.1002/sml.202207671>.
- [13] K. Mamtani, D. Singh, J. Tian, J.-M.M. Millet, J.T. Miller, A.C. Co, U.S. Ozkan, Evolution of N-Coordinated Iron–Carbon (FeNC) Catalysts and Their Oxygen Reduction (ORR) Performance in Acidic Media at Various Stages of Catalyst Synthesis: An Attempt at Benchmarking, *Catal Letters* 146 (2016) 1749–1770.
<https://doi.org/10.1007/s10562-016-1800-z>.
- [14] H. Yang, L. Shang, Q. Zhang, R. Shi, G.I.N. Waterhouse, L. Gu, T. Zhang, A universal ligand mediated method for large scale synthesis of transition metal single atom catalysts, *Nat Commun* 10 (2019) 4585. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12510-0>.
- [15] M. Kim, J.M. Yoo, C.-Y. Ahn, J.-H. Jang, Y.J. Son, H. Shin, J. Kang, Y.S. Kang, S.J. Yoo, K.-S. Lee, Y.-E. Sung, Rational Generation of Fe–N_x Active Sites in Fe–N–C Electrocatalysts Facilitated by Fe–N Coordinated Precursors for the Oxygen Reduction Reaction, *ChemCatChem* 11 (2019) 5982–5988.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201901242>.
- [16] L. Cui, L. Cui, Z. Li, J. Zhang, H. Wang, S. Lu, Y. Xiang, A copper single-atom catalyst towards efficient and durable oxygen reduction for fuel cells, *J Mater Chem A Mater* 7 (2019) 16690–16695. <https://doi.org/10.1039/C9TA03518D>.

- [17] J. Wang, K. Wang, F.-B. Wang, X.-H. Xia, Bioinspired copper catalyst effective for both reduction and evolution of oxygen, *Nat Commun* 5 (2014) 5285. <https://doi.org/10.1038/ncomms6285>.
- [18] Z. Yang, B. Chen, W. Chen, Y. Qu, F. Zhou, C. Zhao, Q. Xu, Q. Zhang, X. Duan, Y. Wu, Directly transforming copper (I) oxide bulk into isolated single-atom copper sites catalyst through gas-transport approach, *Nat Commun* 10 (2019) 3734. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11796-4>.
- [19] P.-Y. Zhang, X. Xu, W.-S. Yu, Z.-Y. Duan, H. Huang, T. Wang, G. Fu, Z.-Y. Zhou, Y.-C. Wang, S.-G. Sun, Enzyme-Inspired Single Selenium Site for Selective Oxygen Reduction, *Angewandte Chemie International Edition* 64 (2025) e202418897. <https://doi.org/10.1002/anie.202418897>.
- [20] Y. Zhao, P. Yin, Y. Yang, R. Wang, C. Gong, J. Li, J. Guo, Q. Wang, T. Ling, Converting Fe–N–C Single-atom Catalyst to a New Fe_NxSe_y Cluster Catalyst for Proton-exchange Membrane Fuel Cells, *Angewandte Chemie International Edition* 64 (2025) e202419501. <https://doi.org/10.1002/anie.202419501>.
- [21] H. Takagi, K. Maruyama, N. Yoshizawa, Y. Yamada, Y. Sato, XRD analysis of carbon stacking structure in coal during heat treatment, *Fuel* 83 (2004) 2427–2433. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.06.019>.
- [22] B. Manoj, A.G. Kunjomana, Study of Stacking Structure of Amorphous Carbon by X-Ray Diffraction Technique, *Int J Electrochem Sci* 7 (2012) 3127–3134. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)13940-X](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)13940-X).
- [23] O.J. Rutt, G.R. Williams, S.J. Clarke, Reversible lithium insertion and copper extrusion in layered oxysulfides, *Chemical Communications* (2006) 2869–2871. <https://doi.org/10.1039/B605105G>.
- [24] R. Keller, W.B. Holzapfel, H. Schulz, Effect of pressure on the atom positions in Se and Te, *Phys Rev B* 16 (1977) 4404–4412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.4404>.
- [25] K. Yamamoto, S. Kashida, X-ray study of the average structures of Cu₂Se and Cu_{1.8}S in the room temperature and the high temperature phases, *J Solid State Chem* 93 (1991) 202–211. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90289-T](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90289-T).
- [26] Y. Abusa, P. Yox, S.D. Cady, G. Viswanathan, J. Opare-Addo, E.A. Smith, Y. Mudryk, O.I. Lebedev, F.A. Perras, K. Kovnir, Make Selenium Reactive Again: Activating Elemental Selenium for Synthesis of Metal Selenides Ranging from Nanocrystals to Large Single Crystals, *J Am Chem Soc* 145 (2023) 22762–22775. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c08637>.