



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO- UFMA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA-CCET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA-PPGQUIM

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DE MATERIAIS CATALÍTICOS PARA REAÇÕES DE
CONVERSÃO ELETROQUÍMICA DE ENERGIA.**

São Luís-MA

2026

Ingrid Reis Campos

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DE MATERIAIS CATALÍTICOS PARA REAÇÕES DE
CONVERSÃO ELETROQUÍMICA DE ENERGIA.**

Dissertação apresentada à Universidade Federal do
Maranhão-UFMA e ao programa de pós-graduação
em Química-PPGQUIM como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Mestre em Química.

São Luís-MA

2026

Campos, Ingrid.

SÍNTESE E APLICAÇÃO DE MATERIAIS CATALÍTICOS PARA
REAÇÕES DE CONVERSÃO ELETROQUÍMICA DE ENERGIA / Ingrid
Campos. - 2026.

81 p.

Orientador(a): Prof. Dr. Roberto Batista de Lima.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís-
Ma, 2026.

1. Ag₃po₄. 2. Rro. 3. Co₃o₄|hcns|pt. 4. Her. 5. Mor.
I. Batista de Lima, Prof. Dr. Roberto.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Qualificação de dissertação para o Título de Mestre em Química do programa de pós-graduação da UFMA, a que se submeteu a aluna Ingrid Reis Campos, em 12 de fevereiro de 2026 na Universidade Federal do Maranhão-UFMA em São Luís-MA.

Prof. Dr. Roberto Batista de Lima
Presidente da Comissão Julgadora

Prof. Dr. Nailton Martins Rodrigues
Programa de Pós-graduação de Química UFMA-PPGQUIM

Prof. Dr. Marco Aurélio Suller Garcia
Programa de Engenharia de Nanotecnologia-PENT

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos são direcionados a todos que foram essenciais na construção deste trabalho e na consolidação dos conhecimentos que adquiri ao longo dessa jornada.

Em primeiro lugar, agradeço ao meu Deus e meu Pai. Vós sois Força no momento de fraqueza, a Alegria no momento de tristeza, Paz na tribulação e a Rocha que alicerça meus projetos. O seu amor velas por mim agora e para Sempre.

Agradeço a minha mãezinha soberana, Nossa Senhora da Conceição, a quem consagro todas as minhas conquistas e esforços, sob o seu manto de amor e proteção. Infinitas graças lhe dou, minha Rainha, pelos benefícios que todos os dias recebi de vossas mãos maternais.

Agradeço profundamente às minhas mães, Ilka e Iranilde, que sempre acreditaram em mim e vibram com cada conquista, sendo fontes constantes de Amor, Força e Incentivo.

Meu eterno agradecimento ao meu maior amor, minha vózinha Maria, que já descansa em paz, mas foi a principal responsável pela minha criação e educação. Tudo o que sou devo, em grande parte, a ela.

Agradeço também ao meu pai, Gilberto, que, mesmo à distância, sempre me aplaude e me apoia incondicionalmente.

Agradeço aos meus irmãos, Igor e Iago (eles provavelmente não fazem ideia do que se trata este trabalho e talvez nem vão saber que estão sendo citados e o Igor, inclusive, acha que eu deveria arranjar um emprego, o que, convenhamos, não deixa de estar certo). Ainda assim, dedico este agradecimento aos meus meninos, porque não lembro como era a minha vida antes deles (provavelmente mais calma e silenciosa). Eles também são a minha força e a razão pela qual quero sempre me dedicar e seguir em frente.

À minha prima Laryssa, que está sempre presente em todas as fases da minha vida, oferecendo apoio e carinho, deixo meu sincero agradecimento.

À minha parceira de vida e namorada, Adryele, minha gratidão por ter estado ao meu lado em todos os momentos (nos desafios e nas conquistas) tanto nos estudos quanto na vida. Sua presença e apoio foram fundamentais em todo o processo, desde a graduação até aqui.

Sou profundamente grata aos meus amigos Marta, Samuel e Felipe, que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho. Em especial, à Marta e ao Samuel que foram essenciais oferecendo apoio emocional e intelectual ao longo dessa caminhada.

Agradeço ao meu amigo Marcus, que, mesmo não sendo da área, acreditem, suas mãos e seu apoio também fazem parte deste trabalho.

Agradeço à Brenda, pela generosidade em compartilhar seu brilhante conhecimento em caracterização, contribuindo significativamente com este trabalho.

Agradeço também ao Augusto, pela valiosa colaboração no desenvolvimento teórico deste projeto.

Ao meu digníssimo orientador, Prof. Dr. Roberto de Lima (Betinho), registro minha mais sincera gratidão. Desde a graduação, tem sido um exemplo de sabedoria, paciência e dedicação. Sua orientação foi e continua sendo fundamental em minha trajetória acadêmica e, quem sabe, também no doutorado.

Estendo meus agradecimentos a todas as colegas do Laboratório Bionanos, especialmente à Mayara, minha parceira neste trabalho. O material Ag_3PO_4 , foco de seu estudo, foi essencial para o desenvolvimento desta pesquisa, de modo que considero este resultado não apenas meu, mas nosso.

Sou igualmente grata à Prof.^a Ana Alcântara, por gentilmente ceder seu laboratório para a síntese dos materiais e por estar sempre disposta a contribuir com o que fosse necessário.

Agradeço à minha amiga Fernanda Garcia, pela parceria e amizade durante a jornada no Rio de Janeiro, e ao Prof. Dr. Marco Suller, pela acolhida e pelo suporte concedido durante o desenvolvimento do segundo projeto, junto ao grupo LIPCAT.

Por fim, este trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES), da Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão (FAPEMA), da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), do Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQUIM), do Laboratório de Eletroquímica (LELQ), do Grupo de Pesquisa em Materiais Híbridos e Bionanocompósitos (Bionanos), do Laboratório de Intensificação de Processos e Catálise (LIPCAT) e da Central Multiusuário de Pesquisa em Materiais e Biosistemas (CeMatBio).

RESUMO

O presente trabalho investigou o desenvolvimento e a aplicação de materiais catalíticos alternativos à platina para sistemas eletroquímicos de conversão de energia. No primeiro capítulo, avaliou-se o fosfato de prata (Ag_3PO_4) e sua fase derivada, o óxido de prata(I) (Ag_2O), como catalisadores para a reação de redução de oxigênio (RRO) em meio alcalino. As análises por difração de raios X confirmaram a transformação parcial do Ag_3PO_4 em Ag_2O após o contato com o eletrólito, indicando a formação *in situ* da fase cataliticamente ativa. Os ensaios eletroquímicos revelaram potenciais de início e de meia-onda próximos aos do catalisador comercial Pt/C (20%), evidenciando o caráter promissor do Ag_2O . A análise mecanística, combinando resultados experimentais e cálculos teóricos baseados em relaxação geométrica de *slab*, indicou que a RRO ocorre predominantemente pela via de quatro elétrons, com etapa inicial via peróxido, além de cinética favorável em meio alcalino. No segundo capítulo, investigou-se o nanocompósito $\text{Co}_3\text{O}_4|\text{HCNS}|\text{Pt}$ aplicado às reações de evolução de hidrogênio (HER) e oxidação de metanol (MOR). As análises ópticas indicaram estreitamento do *band gap* em relação ao FTO, sugerindo potencial fotoeletroquímico. As respostas eletroquímicas mostraram dependência do regime de operação, com efeito fotoassistido evidenciado por cronoamperometria sob potencial constante. O compósito também apresentou atividade para a oxidação de metanol (MOR), com melhor desempenho em potenciais intermediários. De forma geral, os resultados indicam que o Ag_2O apresenta um bom desempenho eletrocatalítico para a reação de redução de oxigênio em meio alcalino, enquanto o compósito $\text{Co}_3\text{O}_4|\text{HCNS}|\text{Pt}$ demonstra-se promissor para aplicações em conversão eletroquímica e fotoeletroquímica de energia. No entanto, para este último, limitações estruturais e interfaciais ainda demandam otimização da rota de síntese e da arquitetura do material.

Palavras-chave: RRO; Ag_3PO_4 ; Ag_2O ; $\text{Co}_3\text{O}_4|\text{HCNS}|\text{Pt}$; Eletrocatalise; HER; MOR.

ABSTRACT

This work investigated the development and application of catalytic materials as alternatives to platinum for electrochemical energy conversion systems. In the first chapter, silver phosphate (Ag_3PO_4) and its derived phase, silver(I) oxide (Ag_2O), were evaluated as catalysts for the oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline media. X-ray diffraction analyses confirmed the partial transformation of Ag_3PO_4 into Ag_2O after contact with the electrolyte, indicating the *in situ* formation of the catalytically active phase. Electrochemical measurements revealed onset and half-wave potentials close to those of the commercial Pt/C (20%) catalyst, highlighting the promising electrocatalytic performance of Ag_2O . Mechanistic analysis, combining experimental results and theoretical calculations based on slab geometry relaxation, indicated that the ORR proceeds predominantly via a four-electron pathway, initially following a peroxide-mediated route, along with favorable kinetics in alkaline conditions. In the second chapter, a $\text{Co}_3\text{O}_4|\text{HCNS}|\text{Pt}$ nanocomposite was investigated for the hydrogen evolution reaction (HER) and the methanol oxidation reaction (MOR). Optical analyses indicated a narrowing of the band gap compared to the FTO substrate, suggesting photoelectrochemical potential. Electrochemical responses showed a strong dependence on the operating regime, with a photo-assisted effect evidenced by chronoamperometry under constant potential. The composite also exhibited electrocatalytic activity toward methanol oxidation, with improved performance at intermediate potentials. Overall, the results indicate that Ag_2O exhibits good electrocatalytic performance for the oxygen reduction reaction in alkaline media, while the $\text{Co}_3\text{O}_4|\text{HCNS}|\text{Pt}$ composite shows promise for electrochemical and photoelectrochemical energy conversion applications. However, for the latter, structural and interfacial limitations still require optimization of the synthesis route and material architecture.

Keywords: ORR; Ag_3PO_4 ; Ag_2O ; $\text{Co}_3\text{O}_4|\text{HCNS}|\text{Pt}$; Electrocatalysis; HER; MOR.

INTEGRAÇÃO DA PESQUISA AOS OBJETIVOS DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL.

Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) fazem parte da Agenda 2030, um plano de ação global voltado para o desenvolvimento sustentável. Segundo a Organização das Nações Unidas, os ODS constituem “um plano de ação para as pessoas, o planeta e a prosperidade”, buscando também fortalecer a paz universal e erradicar a pobreza em todas as suas formas (ONU, 2015).

Nesse contexto, o presente trabalho relaciona-se com o ODS no desenvolvimento de materiais catalíticos aplicados a processos de conversão eletroquímica de energia contribuindo para o avanço de tecnologias energéticas mais limpas e eficientes. A produção de hidrogênio por processos eletroquímicos e fotoeletroquímicos representa uma alternativa promissora para reduzir a dependência de combustíveis fósseis e minimizar a emissão de gases de efeito estufa. Dessa forma, esta pesquisa apresenta forte relação com o ODS 7, que busca assegurar o acesso à energia acessível, confiável, sustentável e moderna para todos. Além disso, o estudo também se conecta ao ODS 9, que incentiva o desenvolvimento científico, tecnológico e a inovação em processos industriais mais eficientes e sustentáveis (ONU, 2015). Assim, ao investigar novos materiais catalíticos para aplicações em células a combustível e processos de produção de hidrogênio, este trabalho contribui para o avanço do conhecimento científico e para o desenvolvimento de soluções energéticas mais sustentáveis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática da adsorção de O ₂ . (A) Adsorção molecular do tipo end-on. (B) Modelo side-on. (C) Modelo bridge.....	24
Figura 2: Sistema experimental utilizado nas medidas eletroquímicas.	29
Figura 3: Modificação do eletrodo de trabalho com 30ul das suspensões catalíticas.	30
Figura 4: Célula eletroquímica de 2 compartimentos. (A) eletrodo auxiliar; (B) eletrodo de trabalho; (C) eletrodo de referência; (D) Tubo de alimentação de gás.....	31
Figura 5: Voltametria cíclica do eletrodo de Pt/C em solução de KOH 0,1 mol L ⁻¹ , obtida a 50 mV s ⁻¹ . A área sombreada corresponde à região integrada utilizada para a determinação da área eletroquimicamente ativa da Pt.	33
Figura 6: Voltametria cíclica do eletrodo de Ag ₂ O em solução de KOH 0,1 mol L ⁻¹ , obtida a 50 mV s ⁻¹ . O pico catódico corresponde à redução do óxido de prata (Ag ₂ O). A área sombreada indica a região integrada para o cálculo da carga de redução.	34
Figura 7: Difratoograma de raios X do Ag ₃ PO ₄ refinado pelo método de Rietveld. Os pontos pretos correspondem aos dados experimentais. A linha vermelha ao padrão calculado e a linha azul à diferença entre ambos (Obs–Calc). As marcas verticais indicam as posições de Bragg referentes à fase Ag ₃ PO ₄ . A célula unitária do Ag ₃ PO ₄ é ilustrada com átomos de Ag em cinza, O em vermelho e P em azul.	36
Figura 8: Difratoograma de raios X do material após o contato com o eletrólito, refinado pelo método de Rietveld. Os pontos pretos representam os dados experimentais, a linha vermelha o padrão calculado e a linha azul a diferença entre ambos (Obs–Calc). As marcas verticais indicam as posições de Bragg correspondentes às fases Ag ₂ O (ciano) e Ag ₃ PO ₄ (magenta). A célula unitária do Ag ₂ O é mostrada com átomos de Ag em cinza e O em vermelho.	36
Figura 9: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Mapeamento elemental por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) do material Ag ₃ PO ₄ .(A) Ampliação de 30.000× e 15.000× mostrando partículas com morfologia irregular e superfície rugosa.(B) sobreposição dos sinais dos elementos Ag (amarelo), P (verde) e O (vermelho), (C) mostra o mapa individual da prata (Ag), (D) fosforo (P) e (E) oxigênio (O).....	38
Figura 10: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Mapeamento elemental por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) do material Ag ₂ O.(A) Ampliação de 40.000×.(B) Ampliação 15.000×. A imagem (C) mostra a sobreposição dos sinais dos elementos Ag (verde) e O (vermelho), confirmando a distribuição dos constituintes na amostra. A imagem (D) mostra o mapa individual da prata (Ag) e (E)do oxigênio (O).	38

Figura 11: Voltametria cíclica do Ag_3PO_4 obtido em KOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, com velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.	39
Figura 12: Curvas de voltametria linear (LSV) para o material Ag_2O registradas em eletrólitos alcalinos distintos: NaOH (laranja) e KOH (azul), ambos a $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, em atmosfera saturada com O_2 . Velocidade de varredura $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.	41
Figura 13: (A) Curvas de LSV do Ag_2O em solução de KOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ obtidas a diferentes velocidades de rotação (400–2500 rpm); (B) Gráfico de Koutecky–Levich correspondente, utilizado para o cálculo do número de elétrons ($n \approx 3,9$) para KOH ; (C) Curvas de LSV do Ag_2O em NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, nas mesmas condições experimentais; (D) Gráfico de Koutecky–Levich correspondente, com $n \approx 4,1$ para NaOH .	42
Figura 14: Perfil de reação da ORR Segundo o path de $4e^-$ com o passo de $2e^-$ com formação de peróxido e espécies radiculares de hidróxido.	44
Figura 15: Curvas de voltametria cíclica para o eletrocatalisador Pt/C (20%) em solução KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com N_2 , taxa de velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .	46
Figura 16: Curvas de LSV para RRO para o eletrocatalisador Ag_2O (azul) e para Pt/C (20%) (preto) em solução KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com O_2 , $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.	47
Figura 17: Inclinação da reta utilizada para calcular a energia de ativação da ORR com base na equação de Arrhenius.	48
Figura 18: (A) Esquema fotocatalítico e (B) Esquema fotoeletrocatalítico para o $\text{FTO}-\text{Co}_3\text{O}_4/\text{HCNS}/\text{Pt}$.	56
Figura 19: Esquema da síntese do $\text{Co}_3\text{O}_4 \text{HCNS} \text{Pt}$.	58
Figura 20: Esquema da modificação do FTO com a suspensão do catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4 \text{HCNS} \text{Pt}$.	62
Figura 21: Imagens de MET do compósito $\text{Co}_3\text{O}_4 \text{HCNS} \text{Pt}$ As micrografias revelam estruturas esféricas ocas características das esferas de nitreto de carbono (HCNS), om regiões de alto contraste atribuídas à deposição de nanopartículas de platina (Pt) e óxido de cobalto (Co_3O_4).	65
Figura 22: (A) Transmitância do substrato FTO. (B) Curva de Tauc do FTO.	66
Figura 23: (A) Transmitância do compósito $\text{FTO}-\text{Co}_3\text{O}_4 \text{Pt} \text{HCNS}$. (B) Curva de Tauc do $\text{FTO}-\text{Co}_3\text{O}_4 \text{Pt} \text{HCNS}$.	67
Figura 24: (A) Transmitância do compósito $\text{FTO}-\text{Co}_3\text{O}_4 \text{HCNS} \text{Pt}$. (B) Curva de Tauc do $\text{FTO}-\text{Co}_3\text{O}_4 \text{HCNS} \text{Pt}$.	68

Figura 25: Voltametria linear (LSV) do eletrodo FTO–Co ₃ O ₄ /HCNS/Pt em condição de escuro (A) e sob irradiação UV-A (B).....	69
Figura 26: Comparação das curvas de voltametria linear (LSV) do eletrodo FTO–Co ₃ O ₄ /HCNS/Pt em condições de escuro e sob irradiação.	69
Figura 27: Cronoamperometria do eletrodo Co ₃ O ₄ /HCNS/Pt depositado sobre FTO, realizada em solução de Na ₂ SO ₄ 0,1 mol·L ⁻¹ , sob aplicação de potencial constante de +850 mV, com ciclos de iluminação UV-A (on/off).	71
Figura 29: (A) Voltamogramas cíclicos do compósito Co ₃ O ₄ /HCNS/Pt (preto) e após a adição de metanol (Co ₃ O ₄ /HCNS/Pt + MeOH, vermelho). (B) Cronoamperometria em 500, 600, 700 e 800 mV vs. Ag/AgCl, por 600s.	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEMFC	Anion Exchange Membrane Fuel Cell
APTES	3-Aminopropiltrietoxissilano
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CeMatBio	Central Multiusuário de Pesquisa em Materiais e Biosistemas
CA	Cronoamperometria
CV	Carbônio vítreo (Glassy Carbon)
ECSA	Área eletroquimicamente ativa
CIF	Crystallographic Information File
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DZVP	Double-Zeta Valence Plus Polarization
DMF	Dimetilformamida
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell (Célula a Combustível de Metanol Direto)
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
FAPEMA	Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão
GTH	Goedecker–Teter–Hutter
GSAS-II	General Structure Analysis System, II
HCl	Ácido Clorídrico
HER	Hydrogen Evolution Reaction (Reação de Evolução de Hidrogênio)
HF	Ácido Fluorídrico
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
K–L	Koutecky–Levich
LELQ	Laboratório de eletroquímica
LIPCAT	Laboratório de Intensificação de Processos e Catálise
LSV	Linear Sweep Voltammetry (Voltametria de Varredura Linear)
MeOH	Metanol
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOLOPT	Molecularly Optimized
MOR	Methanol Oxidation Reaction (Reação de Oxidação de Metanol)

OER	Oxygen Evolution Reaction
ORR	Oxygen Reduction Reaction
PBE	Perdew–Burke–Ernzerhof
P–C	Platina em carbono (Platinum on Carbon)
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PPGQUIM	Programa de Pós-Graduação em Química
PVP	Polivinilpirrolidona
RHE	Reversible Hydrogen Electrode (Eletrodo Padrão de Hidrogênio)
rpm	Rotações por minuto
RRO	Reação de Redução de Oxigênio
TEOS	Tetraetoxissilano
UFMA	Universidade Federal do Maranhão
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
VESTA	Visualization System for Electronic & Structural Analysis
VC	Voltametria Cíclica

Sumário

CAPÍTULO 1.....	17
1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	20
2.1. GERAL	20
2.2. ESPECÍFICOS	20
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
3.1. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL E RRO	21
3.2. REAÇÕES DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO (RRO) EM MEIO ÁCIDO E ALCALINO.....	22
3.3. MECANISMO PARA RRO: ADSORÇÃO DE O ₂ NO CATALISADOR.....	23
3.4. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA.....	25
3.5. CATALISADORES A BASE DE AG ₃ PO ₄ E ÓXIDO DE PRATA I (Ag ₂ O) APLICADOS EM RRO.	26
4. METODOLOGIA.....	27
4.1. SÍNTESE DO AG ₃ PO ₄	27
4.2. CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS.....	27
4.3. CÁLCULOS TEÓRICOS.....	28
4.4. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS	28
4.4.1. Equipamentos	28
4.4.2. Suspensão Catalítica.....	29
4.4.3. Célula Eletroquímica.....	30
4.4.4. Gráficos para RRO.	31
4.4.5. Determinação da área ativa eletroquimicamente da Pt/C e do Ag ₂ O.....	32
4.4.6. Determinação da Energia de Ativação (E _a) da RRO.....	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA.....	35
5.1.1. Análises de Difração de Raio-X.....	35
5.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	37
5.1.3. Atividade Eletrocatalítica RRO.....	39
5.2. MECANISMO DE REAÇÃO	43
5.3. CÁLCULO DA ÁREA ELETROQUÍMICA ATIVA.....	44
5.4. COMPARAÇÕES COM Pt/C (20%).....	46
5.5. CÁLCULO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO	48
6. CONCLUSÕES.....	49
CAPÍTULO 2.....	51

1. INTRODUÇÃO	52
2. OBJETIVOS	54
2.1. GERAL	54
2.2. ESPECÍFICOS	54
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	55
3.1. A REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO (HER) E A FOTOELECTROCATÁLISE.....	55
3.2. AS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DIRETAS A METANOL (DMFCs)	56
3.3. CATALISADORES AVANÇADOS PARA HER E MOR.....	57
4. METODOLOGIA.....	58
4.1. SÍNTESE DO $\text{Co}_3\text{O}_4 \text{HCNS} \text{Pt}$	58
4.1.1. Preparação das Nanopartículas de Sílica (SiO_2)	58
4.1.2. Funcionalização com 3-Aminopropiltietoxissilano (APTES).....	59
4.1.3. Incorporação de Platina	59
4.1.4. Revestimento com Camada Externa de Sílica (Stöber)	59
4.1.5. Formação do Compósito $\text{HCNS} \text{Pt}$	59
4.1.6. Tratamento Térmico e Ataque com Fluoreto de Hidrogênio	60
4.1.7. Impregnação com Co_3O_4	60
4.1.8. Síntese do Branco $\text{Co}_3\text{O}_4 \text{Pt} \text{HCNS}$	60
4.2. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS	61
4.2.1. Experimentos fotoeletroquímicos e Reação de Evolução de Hidrogênio (HER)	61
4.2.2. Suspensão e modificação dos eletrodos.....	62
4.2.3. Determinação do Intervalo da Banda Óptica.....	63
4.3. A APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE METANOL (MOR).....	64
4.4. CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS.....	64
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1. CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS.....	65
5.2. PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS FOTOÂNODOS	65
5.3. DESEMPENHO ELETROQUÍMICO.....	68
5.4. REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE METANOL (MOR)	71
6. CONCLUSÕES.....	73
REFERÊNCIAS	75
APÊNDICE A – TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS UTILIZADAS	81

CAPÍTULO 1

**De Ag_3PO_4 a Ag_2O : Um Catalisador à base de Prata de Baixo Custo e Eficiente
para a Reação de Redução de Oxigênio.**

1. INTRODUÇÃO

As células a combustível têm se destacado nas últimas décadas como uma das tecnologias mais promissoras para conversão direta de energia química em energia elétrica, apresentando elevada eficiência e reduzida emissão de poluentes. Diferentemente dos sistemas convencionais baseados em processo de combustão, essas células operam por meio de reações eletroquímicas controladas, o que permite um aproveitamento energético superior (Manzo et al., 2025; Qasem; Abdulrahman, 2024). Como resultado, as células a combustível podem atingir eficiências superiores às de motores térmicos tradicionais, além de permitir uma operação mais silenciosa e com menor impacto ambiental, especialmente quando empregam combustíveis de origem renovável (Ali et al., 2024).

A eficiência de células a combustível depende fortemente da Reação de Redução de Oxigênio (RRO), ou *Oxygen Reduction Reaction* (ORR), que ocorre no cátodo, onde o oxigênio molecular é reduzido a espécies como H_2O ou OH^- , dependendo do meio. Devido à cinética lenta desse processo, há necessidade do uso de catalisadores, sendo a platina (Pt) o material de referência especialmente em meios ácidos e básicos. Contudo, em termos de custo dos materiais catalíticos, a platina é um metal nobre caracterizado por baixa abundância geológica, produção concentrada em poucos países e uma cadeia de extração e refino energeticamente intensiva, fatores que contribuem para sua elevada carga econômica e ambiental (Palaniyandy et al., 2025). Além disso, estudos indicam que catalisadores à base de platina correspondem a uma parcela significativa do custo total de sistemas de células a combustível, tornando a redução do teor ou a substituição desse metal uma etapa essencial para a viabilidade tecnológica e comercial desses dispositivos (Borup et al., 2020).

A Pt também é suscetível à degradação e à contaminação por espécies como CO, que acontece devido à forte afinidade química entre o CO e os sítios ativos da superfície da Pt, bloqueando a adsorção de reagentes como o O_2 e inibindo reações químicas de interesse, o que reduz sua vida útil do catalisador (Okonkwo, 2025; Zhan et al., 2025). Diante desse cenário, cresceu o interesse no desenvolvimento de materiais catalíticos alternativos, compostos por metais não-nobres e óxidos de transição que surgem a partir da necessidade de reduzir custos e superar limitações associadas à escassez de metais nobres. Entre esses materiais, o Ag_2O emerge como um candidato relevante para a RRO. A prata apresenta maior abundância e menor custo em comparação à platina, além de

exibir atividade eletrocatalítica satisfatória para a RRO em eletrólitos alcalinos e menor suscetibilidade ao envenenamento por espécies como CO.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Investigar o comportamento eletrocatalítico do Ag_3PO_4 e de sua fase derivada, o Ag_2O , na reação de RRO em meio alcalino, visando compreender a influência da transformação estrutural *in situ* e o potencial do Ag_2O como catalisador alternativo à platina (Pt) em células a combustível.

2.2. Específicos

- Sintetizar o Ag_3PO_4 por reação de precipitação simples.
- Investigar a transformação estrutural do Ag_3PO_4 para Ag_2O após o contato com meio alcalino, avaliando a ocorrência da conversão *in situ* por técnicas de DRX (com refinamento de Rietveld) e MEV-EDS.
- Avaliar a atividade eletrocatalítica dos materiais ($\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}_2\text{O}$) frente à reação de RRO.
- Avaliar o efeito do cátion na RRO em diferentes eletrólitos alcalinos (KOH e NaOH).
- Investigar o mecanismo da reação de redução de oxigênio sobre o Ag_2O , por meio da determinação do número de elétrons transferidos e da análise da predominância das vias reacionais, a partir de estudos eletroquímicos e modelagem teórica.
- Comparar o desempenho do Ag_2O com o catalisador comercial Pt/C (20%) em termos de potencial de início, potencial de meia-onda, densidade de corrente e atividade cinética.
- Determinar a energia de ativação aparente (E_a) da RRO sobre o Ag_2O , aplicando a equação de Arrhenius linearizada a partir das densidades de corrente cinética (i_k) obtidas em diferentes temperaturas (25–55 °C).

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Células a Combustível e RRO

De forma geral, uma célula a combustível é composta por dois eletrodos (ânodo e cátodo) separados por um eletrólito, onde ocorrem, respectivamente, a oxidação do combustível e a redução do agente oxidante, normalmente o oxigênio.

No contexto das células a combustível de membrana polimérica (PEMFC) e das alcalinas (AEMFC), a reação de redução de oxigênio (RRO) representa o principal desafio do processo. Essa reação apresenta cinética lenta e demanda potenciais elevados, normalmente na faixa de 0,80–0,94 V vs. RHE, para ocorrer em taxas significativas, o que impacta diretamente a eficiência global do dispositivo (Li et al., 2024a; Mageto et al., 2024).

Uma tendência emergente nos últimos anos, é o desenvolvimento de catalisadores de átomo único (*Single-Atom Catalysts*, SACs), que consistem em átomos isolados de metal dispersos em suportes condutores, geralmente dopados com nitrogênio. Essa abordagem maximiza a eficiência de utilização do metal e oferece controle preciso sobre a estrutura ativa, além de permitir o estudo de mecanismos reacionais em nível atômico (Kment et al., 2024; Zhang et al., 2025). Apesar das vantagens, a estabilidade desses materiais sob condições operacionais ainda constitui um desafio, já que os átomos metálicos tendem a migrar ou se aglomerar durante o uso prolongado.

Além dos sistemas SACs, diversos óxidos de metais de transição (TMOs) têm sido investigados devido à sua abundância, estabilidade e atividade bifuncional, o que os torna atrativos para aplicações que exigem tanto a RRO, reação que ocorre no eletrodo catódico e consiste na redução do oxigênio molecular, quanto a reação de evolução de oxigênio (OER), que ocorre no eletrodo anódico e envolve a oxidação de espécies hidroxila ou água. (Nsanziimana et al., 2025).

O papel dos materiais de suporte também é fundamental na performance catalítica. Suportes à base de carbono dopado (com N, S ou P) são os mais comuns e aumentam a condutividade elétrica, a ancoragem dos sítios ativos e a resistência à corrosão (Chen et al., 2024; Zhang et al., 2025). Em alguns casos, o próprio suporte pode contribuir ativamente para a RRO, agindo como co-catalisador (A. Molina-García; V. Rees, 2016; Peera et al., 2024).

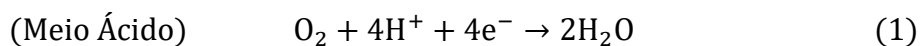
Em síntese, o estudo da RRO constitui um eixo central na busca por tecnologias de conversão eletroquímica de energia mais eficientes, duráveis e economicamente

viáveis. A consolidação de catalisadores alternativos capazes de operar em condições reais de célula a combustível representa um passo decisivo rumo à transição energética e à descarbonização dos sistemas de geração de energia.

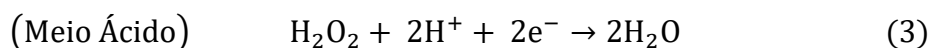
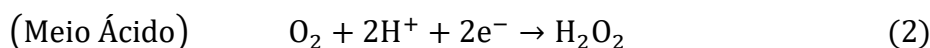
3.2. Reações de Redução de Oxigênio (RRO) em meio Ácido e alcalino

A RRO é um dos processos eletroquímicos mais importantes em dispositivos de conversão de energia, como células a combustível e baterias de metal-ar. A eficiência e a seletividade dessa reação estão diretamente ligadas à natureza do eletrodo, ao tipo de catalisador e às condições do eletrólito. Por esse motivo, compreender os mecanismos de RRO em diferentes meios eletrolíticos é essencial para o desenvolvimento de materiais catalíticos mais eficientes e sustentáveis (Li et al., 2024b).

A reação de RRO pode seguir duas vias principais, dependendo do catalisador e do meio reacional (Payattikul et al., 2023). Em meio ácido, a RRO pode ocorrer via quatro elétrons, em que o oxigênio molecular é diretamente reduzido a água (H_2O) como mostrado na Equação 1, e a via de dois elétrons, em que o oxigênio é inicialmente reduzido a peróxido de hidrogênio (H_2O_2), demonstrado na Equação 2, que pode ser posteriormente reduzido a água (Equação 3) (Bard,; Faulkner, 2023)



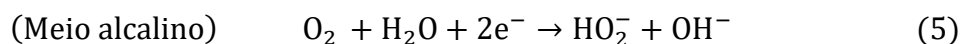
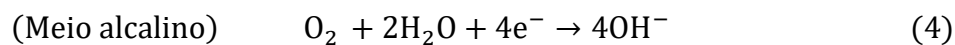
O caminho de quatro elétrons é considerado o mais desejável, pois garante maior eficiência energética e minimiza a formação de intermediários reativos.



Em meio alcalino, a RRO também pode seguir as vias de dois ou quatro elétrons, mas com algumas diferenças importantes. Na via de quatro elétrons, o oxigênio é reduzido diretamente a íons hidróxido (OH^-), de acordo com a Equação 4. Já na via de dois elétrons, o intermediário formado é o ânion hidroperóxido (HO_2^-), que é a forma dissociada do peróxido de hidrogênio em alto pH (Equação 5) (Hamann; Hamnett; Vielstich, 2007).

O principal desafio associado à via de dois elétrons em meio alcalino, é a gestão dos intermediários HO_2^- . Caso não forem reduzidos rapidamente, pode se dessorver ou

decompor, resultando em ineficiência (perda de elétrons utilizáveis) e degradação do catalisador e da membrana (Zuccante et al., 2024).



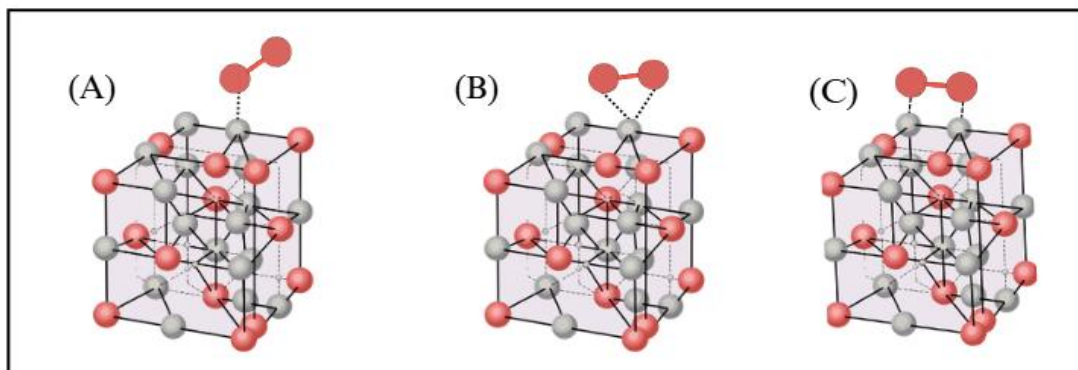
Em termos de eficiência eletroquímica, o caminho de quatro elétrons é preferível em ambos os casos, mas a formação de H_2O_2 tende a ser maior em meios alcalinos, o que pode ser explorado em aplicações que requerem este intermediário (Chen et al., 2021). Contudo, a vantagem do meio alcalino é a cinética de RRO geralmente mais rápida e a menor energia de ativação em comparação ao meio ácido (Minelli et al., 2021). Além disso, o meio alcalino oferece maior estabilidade dos catalisadores, pois ocorre menor corrosão, o que possibilita o uso de catalisadores à base de metais de transição eletrocatalítico (Hyun; Kim, 2023).

Em suma, a compreensão detalhada dos mecanismos da RRO em meios ácido e alcalino fornece uma base crítica para o desenvolvimento de novos catalisadores, que aliem desempenho, durabilidade e baixo custo. Essa compreensão é fundamental para impulsionar tecnologias de conversão eletroquímica de energia mais sustentáveis, como células a combustível e baterias de metal-ar.

3.3.Mecanismo para RRO: Adsorção de O_2 no catalisador.

A interação das moléculas de oxigênio (O_2) e a superfície do catalisador é uma etapa decisiva que dita a trajetória mecanística da reação. Existem três modelos clássicos de adsorção que descrevem como o O_2 se coordena aos sítios ativos do catalisador, são elas: Pauling (*End-on*). Griffith (*Side-on*) e Yeager (*Bridge*).

Figura 1: Representação esquemática da adsorção de O_2 . (A) Adsorção molecular do tipo end-on. (B) Modelo side-on. (C) Modelo bridge.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na adsorção do tipo Pauling ou *end-on*, as moléculas de O_2 interagem com a superfície catalítica por meio de apenas um de seus átomos de oxigênio, ligando-se a um único sítio metálico e assumindo, conseqüentemente, uma orientação inclinada ou quase perpendicular em relação à superfície (Figura 1A). Sob o ponto de vista eletrônico, metais que possuem orbitais d parcialmente ocupados podem transferir parcialmente densidade eletrônica para os orbitais antiligantes π^* da molécula de oxigênio, promovendo a sua ativação parcial, embora essa interação não seja suficientemente forte para provocar a ruptura da ligação $O-O$ (Watanabe; Ushiyama; Yamashita, 2012). Em razão disso, a adsorção do tipo *end-on* comumente é associada à via de dois elétrons da RRO, uma vez que, o sistema tende a favorecer um mecanismo no qual o O_2 é reduzido sem dissociação. Como consequência, a barreira energética para a formação e posterior dessorção do H_2O_2 é minimizada (Kulkarni et al., 2018).

A adsorção do tipo Griffith tem uma configuração na qual ambos os átomos de oxigênio da molécula de O_2 interagem simultaneamente com um único sítio metálico, formando uma geometria lateral ou “*side-on*”, frequentemente representada por uma estrutura “triangular” (Figura 1B). Nesse caso, metais que possuem orbitais d disponíveis podem interagir com os dois centros de oxigênio, promovendo uma transferência de densidade eletrônica para os orbitais antiligantes π^* do O_2 e enfraquecendo significativamente a ligação $O-O$. Como consequência, esse modelo é comumente associado ao mecanismo dissociativo da RRO, atuando como um precursor da via direta de quatro elétrons, uma vez que, embora a ligação $O-O$ ainda possa estar presente no estado adsorvido, seu enfraquecimento é suficientemente intenso para reduzir drasticamente a barreira energética para sua ruptura (Liu et al., 2025).

O modelo de Yeager propõe que a molécula de oxigênio se adsorva paralelamente à superfície catalítica, em uma configuração do tipo ponte “*bridge*”, na qual cada átomo de oxigênio interage com um sítio metálico (Figura 1C). Esse modo de adsorção é considerado altamente eficiente para a promoção da via de quatro elétrons da reação de redução de oxigênio (RRO), uma vez que a interação cooperativa entre dois centros metálicos atua de forma sinérgica, induzindo forças opostas sobre os átomos de oxigênio e favorecendo o enfraquecimento acentuado e a subsequente clivagem da ligação O–O (Liu et al., 2023).

3.4. Avaliação da Atividade Catalítica

A avaliação da atividade catalítica é uma etapa essencial para compreender a eficiência de materiais aplicados à RRO, especialmente em sistemas como células a combustível e dispositivos de conversão eletroquímica de energia. Os parâmetros mais empregados nessa avaliação são o potencial de início da reação, o número de elétrons transferidos, e a densidade de corrente limitante, os quais permitem inferir tanto a cinética quanto o mecanismo predominante da reação.

O potencial de início representa o ponto em que a corrente catódica começa a desviar do comportamento de fundo, indicando o início efetivo da redução do oxigênio. Catalisadores que exibem potenciais de início mais positivos possuem maior atividade intrínseca, pois demandam menor sobrepotencial para a reação ocorrer (Bhuvanendran et al., 2022). O número de elétrons transferidos fornece informações sobre o caminho reacional: valores próximos de $4e^-$ indicam redução direta do oxigênio a água (ou íon hidróxido), enquanto valores em torno de $2e^-$ sugerem a formação de peróxidos intermediários, o que é indesejável em sistemas de conversão de energia.

A densidade de corrente limitante está relacionada à taxa máxima de redução do oxigênio, ou seja, dita a eficiência com que o oxigênio é transportado até o catalisador. Valores mais elevados da densidade de corrente limitante indicam maior eficiência de transporte de massa e maior número de sítios ativos disponíveis para a reação, o que se pode traduzir em melhor desempenho. Esse parâmetro é frequentemente utilizado para comparar a capacidade de diferentes catalisadores em sustentar a corrente durante a RRO (Wang et al., 2022; Zhong et al., 2021).

Em síntese, a análise conjunta do potencial de início, da densidade de corrente limitante e do número de elétrons permite uma compreensão abrangente da atividade

catalítica dos materiais, sendo fundamental para o desenvolvimento de novos catalisadores não-nobres com desempenho comparável ao da platina.

3.5. Catalisadores a base de Ag_3PO_4 e Óxido de Prata I (Ag_2O) aplicados em RRO.

A prata (Ag) e seus compostos baseados em óxido surgem como candidatos promissores para competir com catalisadores a base de Pt em eletrólitos alcalinos. A prata oferece vantagens em termos de estabilidade aceitável sob condições de RRO, menor custo e maior abundância. Alguns estudos já revelam que catalisadores a base de prata podem, de fato, alcançar atividades comparáveis a Pt, exibindo uma capacidade intrínseca de catalisador a RRO preferencialmente pela via ideal de quatro elétrons (Linge et al., 2018; Rampf et al., 2025).

Catalisadores de Ag_3PO_4 têm demonstrado desempenho promissor para a RRO, especialmente quando há controle morfológico das partículas e exposição preferencial de determinadas faces cristalográficas. Qin et al. (2018) observaram que partículas de Ag_3PO_4 com superfícies $\{110\}$ apresentaram uma atividade superior à do Ag metálico, o que foi atribuído à maior densidade de carga positiva e à facilitação da adsorção de O_2 . Embora, o trabalho anteriormente citado não tenha apresentado valores de potencial de início e ou número de elétrons. Contudo, o comportamento eletroquímico sugere um mecanismo próximo ao de quatro elétrons, com alta seletividade para a formação de água.

O Ag_2O é um composto inorgânico cuja estrutura cristalina cúbica é reconhecida pelo seu potencial catalítico e eletrônico que tem sido extensivamente estudado como componente em catalisadores bifuncionais para dispositivos de conversão de energia (Khan et al., 2022). O Ag_2O é um semicondutor tipo p, o que significa que seus portadores de cargas majoritários são buracos. Além disso, o Ag_2O apresenta um *band gap* estreito variando entre 1.2eV e 1.5eV, essa característica implica que o Ag_2O não sofre com limitações de transporte de carga que afetam muitos óxidos de metais de transição. A alta condutividade eletrônica facilitada por estrutura de banda estreita permite uma rápida transferência de elétrons para as moléculas de oxigênio adsorvidas promovendo maior atividade e eficiência catalítica durante a RRO (Galante et al., 2019).

4. METODOLOGIA

4.1. Síntese do Ag_3PO_4

A síntese do material foi realizada no laboratório de pesquisa Bionanos. Todos os reagentes químicos utilizados na síntese eram de grau analítico e obtidos da Sigma-Aldrich e da ISO FAR ($\geq 99\%$ de pureza).

O Ag_3PO_4 foi sintetizado por meio de uma reação de precipitação. Para garantir a dissolução completa do sal, uma solução de 400 mL de fosfato dissódico (Na_2HPO_4) foi primeiramente preparada sob agitação aquosa e agitação até atingir 30°C . Em seguida, foi mantida nessa condição por 10 minutos. Paralelamente, uma segunda solução de 400 mL de nitrato de prata (AgNO_3) foi preparada sob as mesmas condições de temperatura e agitação. Após o tempo de solubilização, a solução de AgNO_3 , que continha íons Ag^+ , foi adicionada à solução de Na_2HPO_4 sob agitação contínua, mantendo-se uma temperatura constante de 30°C durante todo o processo.

Para atingir a estequiometria ideal para a formação de Ag_3PO_4 , a razão molar dos metais foi de 24 mmol Ag^+ para 8,0 mmol PO_4^{3-} . A solução final foi mantida sob agitação por 30 minutos, o que favoreceu a formação do precipitado amarelo de Ag_3PO_4 .

O sólido amarelo obtido foi separado por centrifugação (Kasvi Speed, 4000 rpm), lavado sucessivamente com água deionizada e posteriormente seco em estufa a 60°C por 12 horas.

4.2. Caracterizações Físico-Químicas.

As caracterizações por difração de raios X (DRX) foram feitas em colaboração com a Central Multiusuário de Pesquisa em Materiais e Biosistemas (CeMatBio) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA). Os difratogramas foram analisados com base em dados cristalográficos extraídos do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), utilizando-se os arquivos de referência para Ag_3PO_4 (ICSD 131359) e Ag_2O (ICSD 281041). Os dados foram tratados com os softwares *General Structure Analysis System, II* (GSAS-II) e *Visualization System for Electronic & Structural Analysis* (VESTA).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) foram realizadas em colaboração com a Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), em conjunto com Laboratório de Intensificação de Processos e Catálise (LIPCAT).

4.3.Cálculos teóricos

A superfície de Ag₂O foi construída a partir do arquivo de informação cristalográfica (CIF) obtido da base de dados *Materials Project*. A célula unitária foi inicialmente expandida em uma supercélula $2 \times 2 \times 2$ e, em seguida, recortada de modo a expor preferencialmente o plano cristalográfico [111]. Para essa finalidade, utilizou-se o software VESTA.

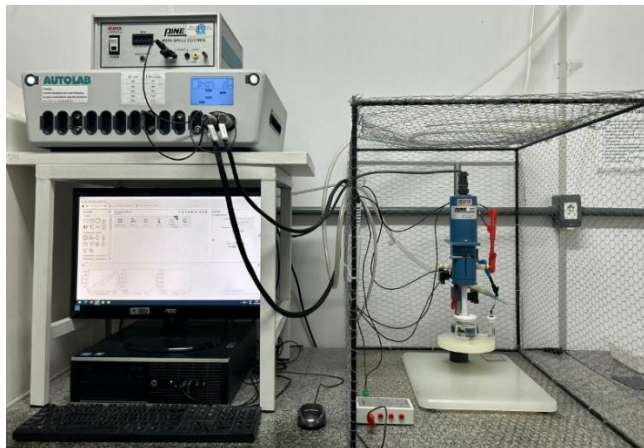
Após a construção do modelo de superfície (*slab*), a geometria foi otimizada em nível de teoria do funcional da densidade (DFT), empregando-se uma base de ondas planas com o funcional de troca e correlação “*Perdew–Burke–Ernzerhof*” (PBE). As funções de base *Double-Zeta Valence Plus Polarization* (DZVP), implementadas segundo o esquema *Molecularly Optimized* (MOLOPT) e com alcance curto, foram utilizadas em conjunto com pseudopotenciais construídos de acordo com o formalismo de *Goedecker–Teter–Hutter* (GTH) para os átomos de Ag, O e H. A modelagem da RRO considerou, nessa superfície, tanto a possibilidade de um mecanismo direto de quatro elétrons quanto um mecanismo de dois elétrons, envolvendo a formação de espécies peroxídicas e sua posterior evolução para a formação de hidróxido. Todos os cálculos foram realizados utilizando o software CP2K.

4.4.Medidas Eletroquímicas

4.4.1. Equipamentos

As medidas eletroquímicas foram realizadas no laboratório de eletroquímica (LELQ), utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT 302N (Metrohm), acoplado a um computador equipado com o software NOVA 2.0. Para as medidas relacionados à RRO, utilizou-se um eletrodo de disco rotatório (RDE) acoplado a um sistema de rotação (*Modulated Speed Rotator*) (MSR), da *Pine Research Instrumentation* (Durham, EUA), que permitia o controle da velocidade de rotação durante os experimentos (Figura 2).

Figura 2: Sistema experimental utilizado nas medidas eletroquímicas.

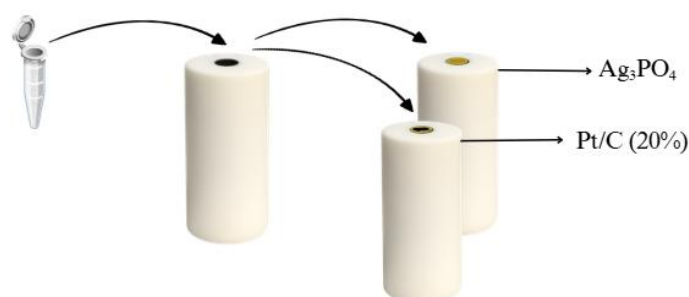


Fonte: Elaborada pelo autor.

4.4.2. Suspensão Catalítica

A preparação da suspensão catalítica foi realizada seguindo uma metodologia amplamente utilizados na literatura, nos quais o catalisador é disperso em um meio composto de solventes (álcool e água) e um ionômero (Nafion) que permite a formação de uma suspensão estável e a deposição de uma camada catalítica homogênea (Ding et al., 2023; Turtayeva et al., 2023). A suspensão catalítica contendo o Ag_3PO_4 foi preparada a partir da mistura de 10 μL de solução de Nafion a 5% (v/v), empregada como agente ligante e condutor iônico, com 250 μL de metanol e 350 μL de água deionizada. Essa solução foi submetida a sonicação em banho ultrassônico por 20 minutos para promover a completa homogeneização e garantir a dispersão do Ag_3PO_4 na fase líquida. Em seguida, o eletrodo de trabalho foi modificado com 30 μL dessa suspensão e seco a temperatura ambiente (Figura 3).

Figura 3: Modificação do eletrodo de trabalho com 30ul das suspensões catalíticas.



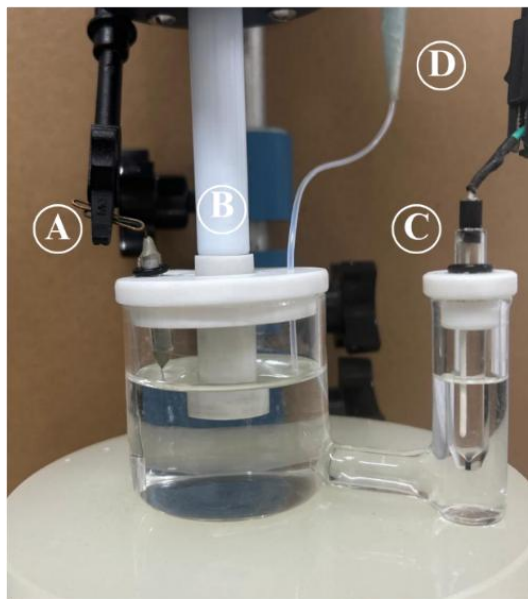
Fonte: Elaborada pelo autor.

4.4.3. Célula Eletroquímica.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em célula de vidro (*Pyrex®*), de dois compartimentos, o eletrodo de trabalho foi um disco de carbono vítreo (CV) (*glassy carbon*) e o contra-eletrodo foi um fio de platina. Para eletrodo de referência, utilizou-se um eletrodo de Ag/AgCl (KCl saturado) (Figura 3).

Nos experimentos para RRO, como eletrólito suporte, foi usada uma solução de KOH 0,1 mol. L⁻¹ (ISO FAR) e, em experimentos testes, foi usado o NaOH 0,1 mol.L⁻¹ (ISO FAR), ambos saturados com O₂. Em experimentos que exigiam atmosfera anóxica, a solução eletrolítica foi previamente purgada com fluxo contínuo de gás nitrogênio (N₂). As medições de voltametria cíclica (VC) e voltametria de varredura linear (LSV) foram realizadas em uma faixa de potencial de -1,20 V a 0,30 V vs Ag/AgCl (KCl saturado). A velocidade de varredura usada foi de 10 mV·s⁻¹, para observar todos os possíveis processos eletroquímicos que ocorreram na superfície do catalisador. O desempenho electrocatalítico do Ag₃PO₄ foi comparado com um catalisador comercial de platina suportada em carbono de alta área superficial com 20% em carga metálica (Pt/C 20%) E-TEK[®].

Figura 4: Célula eletroquímica de 2 compartimentos. (A) eletrodo auxiliar; (B) eletrodo de trabalho; (C) eletrodo de referência; (D) Tubo de alimentação de gás.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os dados experimentais obtidos foram tratados utilizando o software *Origin*, e os potenciais registrados em relação ao eletrodo de Ag/AgCl foram convertidos para a escala do eletrodo padrão de hidrogênio (RHE) usando a Equação 6:

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0,1976V \quad (6)$$

4.4.4. Gráficos para RRO.

Para avaliar a atividade catalítica, usou-se a equação de Koutecky-Levich (K-L), que correlaciona i (corrente total medida), i_k (corrente cinética) e i_d (corrente limitante de difusão) de acordo com a Equação 7:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} \quad (7)$$

A corrente de difusão i_d é dada pela Equação 8:

$$i_d = 0,62nFAD_{O_2}^{2/3}C_{O_2}V^{-\frac{1}{6}}\omega^{1/2} = nB\omega^{1/2} \quad (8)$$

B corresponde à constante de Levich, a qual reúne os parâmetros físico-químicos do sistema associados ao transporte de massa do oxigênio até a superfície do eletrodo, sendo independente da cinética da reação eletroquímica. O termo B é definido na Equação (9):

$$B = 0,62nFAD_{O_2}^{2/3}C_{O_2}V^{-\frac{1}{6}}\omega^{1/2} \quad (9)$$

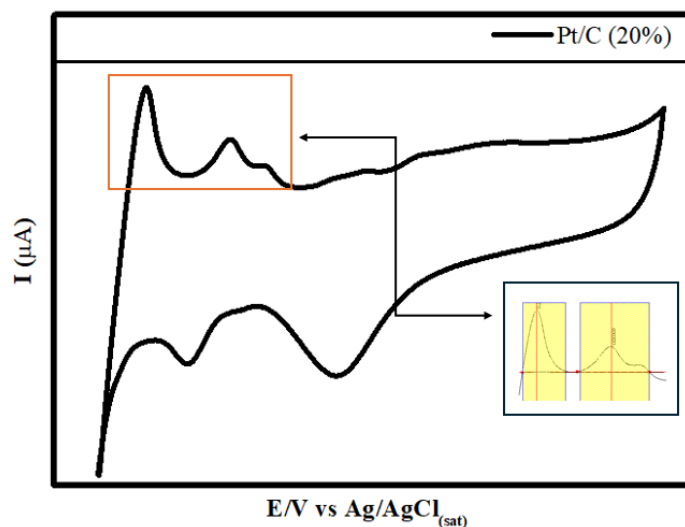
O F é a constante de Faraday ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$), A é a área geométrica do eletrodo ($0,196 \approx 0,2 \text{ cm}^2$), D_{O_2} é o coeficiente de difusão do oxigênio ($1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), C_{O_2} é o coeficiente de solubilidade do O_2 ($1,2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) e V é a viscosidade da solução em KOH ($2,14 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e ω é a taxa de rotação em rpm (Chang, 2025; Park; Seo, 2022).

4.4.5. Determinação da área ativa eletroquimicamente da Pt/C e do Ag_2O .

A técnica de adsorção e dessorção de hidrogênio é amplamente empregada para a determinação da área eletroquimicamente ativa (ECSA) da platina, uma vez que a carga associada à dessorção de hidrogênio (Q_H) está diretamente relacionada ao número de sítios superficiais de Pt eletroquimicamente acessíveis., uma vez que o hidrogênio adsorve-se de forma reversível e específica sobre os sítios superficiais da Pt (Anantharaj; Noda, 2023) Dessa forma, o presente trabalho, a ECSA foi determinada a partir da carga eletroquímica associada à dessorção do hidrogênio subpotencial adsorvido na superfície do catalisador de Pt/C.

A medida eletroquímica foi realizada no eletrólito suporte de KOH $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, empregando-se uma taxa de varredura de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Após a modificação do eletrodo de trabalho com a suspensão de Pt/C, voltamogramas cíclicos foram registrados em atmosfera inerte, de modo a garantir a estabilização da superfície do eletrodo. A região de potencial correspondente à adsorção/dessorção de hidrogênio subpotencial foi então identificada, e a carga associada à dessorção de hidrogênio foi determinada por integração da corrente. (Figura 5).

Figura 5: Voltametria cíclica do eletrodo de Pt/C em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹, obtida a 50 mV s⁻¹. A área sombreada corresponde à região integrada utilizada para a determinação da área eletroquimicamente ativa da Pt.



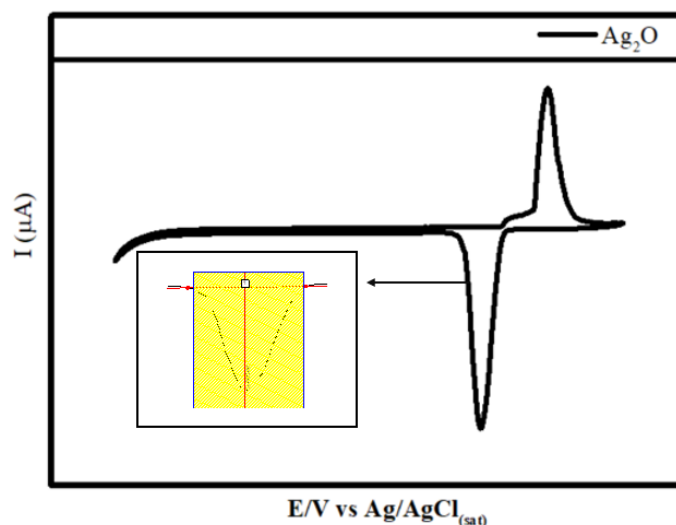
Fonte: Elaborado pelo autor.

A estimativa da ECSA foi calculada por meio da Equação (10), onde Q_H corresponde à carga eletroquímica associada à dessorção do hidrogênio subpotencial adsorvido na superfície da platina ($\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$). O valor de referência adotado foi de $210 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$, o qual corresponde à carga necessária para a formação de uma monocamada de hidrogênio adsorvido sobre a superfície da Pt policristalina (Yano; Iwasaki, 2024).

$$ECSA = \frac{Q_H}{210 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}} \quad (10)$$

No caso da Ag, o estudo foi conduzido utilizando um sistema eletroquímico empregando-se o KOH 0,1 mol. L⁻¹ como eletrólito suporte e uma taxa de varredura de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Entretanto, diante da falta de métodos clássicos bem definidos para determinação ECSA da Ag, a avaliação relativa da área eletroquimicamente acessível da superfície de Ag foi realizada a partir da análise da formação e da redução eletroquímica da camada de óxido de prata (I). Neste procedimento, considerou-se que a carga associada à redução do óxido é proporcional a quantidade de prata superficial eletroquimicamente acessível, conforme foi descrito por Gómez Becerra, Salvarezza e Arvia, (1990).

Figura 6: Voltametria cíclica do eletrodo de Ag₂O em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹, obtida a 50 mV s⁻¹. O pico catódico corresponde à redução do óxido de prata (Ag₂O). A área sombreada indica a região integrada para o cálculo da carga de redução.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Sendo assim, A carga de redução (Q_{red}) foi determinada pela integração da corrente correspondente ao pico catódico no voltamograma cíclico (Figura 6), de acordo com a Equação (11):

$$Q_{red} = \frac{1}{v} \int I(E) dE \quad (11)$$

O $I(E)$ representa a corrente em função do potencial e v representa a velocidade de varredura de 50 mV·s⁻¹. Posteriormente, o valor de Q_{red} foi normalizado a partir da razão pela área geométrica do eletrodo de trabalho (0,196 cm²), sendo expresso em termos de densidade de carga (mC·cm⁻²).

4.4.6. Determinação da Energia de Ativação (E_a) da RRO.

O estudo do efeito da temperatura para a reação de RRO foi feito com o objetivo de calcular a energia de ativação do processo eletrocatalítico. Para isso, foram realizadas medidas de corrente em diferentes temperaturas: 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C.

Para determinar a energia de ativação, os valores de densidade de corrente cinética medidas, foram aplicadas na construção de um gráfico de $\ln|i|$ em função do inverso da temperatura em Kelvin conforme a equação de Arrhenius linearizada:

$$\ln |i| = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{constante} \quad (12)$$

Nessa equação, o i representa densidade de corrente (mA.cm^{-2}), T é a temperatura em Kelvin, R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) e a E_a é a energia de ativação da reação. O coeficiente angular da equação da reta (α) corresponde a $-E_a/R$, organizando tem-se:

$$\alpha = -\frac{E_a}{R} \rightarrow E_a = -\alpha \cdot R \quad (13)$$

A linearidade do gráfico confirma que a reação eletrocatalítica é ativada pelo calor. A energia de ativação, que se consegue através da inclinação, permite estimar de forma aproximada a barreira de energia da reação de RRO.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização Física

5.1.1. Análises de Difração de Raio-X

Durante as análises eletroquímicas, foi observado uma mudança de coloração de amarelo para marrom no material depositado na superfície do eletrodo, essa mudança sugere uma reação complexa de degradação do Ag_3PO_4 . Dessa forma, o material foi analisado antes e depois do contato com o eletrólito suporte.

Na Figura 7, os difratogramas confirmaram a formação do Ag_3PO_4 , o padrão da difração demonstrou picos compatíveis com a estrutura cúbica do Ag_3PO_4 , evidenciando a alta cristalinidade do material. Os ajustes dos difratogramas por refinamento de Rietveld apresentaram bons parâmetros com $G.O.F=1,46$ e $R=8,44\%$ para a amostra de Ag_3PO_4 , indicando uma boa concordância entre dados experimentais e o modelo cristalográfico, uma vez que, valores de GOF próximos da unidade e baixos valores de Rwp são considerados indicativos de refinamentos satisfatórios, conforme estabelecido na literatura para a metodologia de Rietveld (Das et al., 2021).

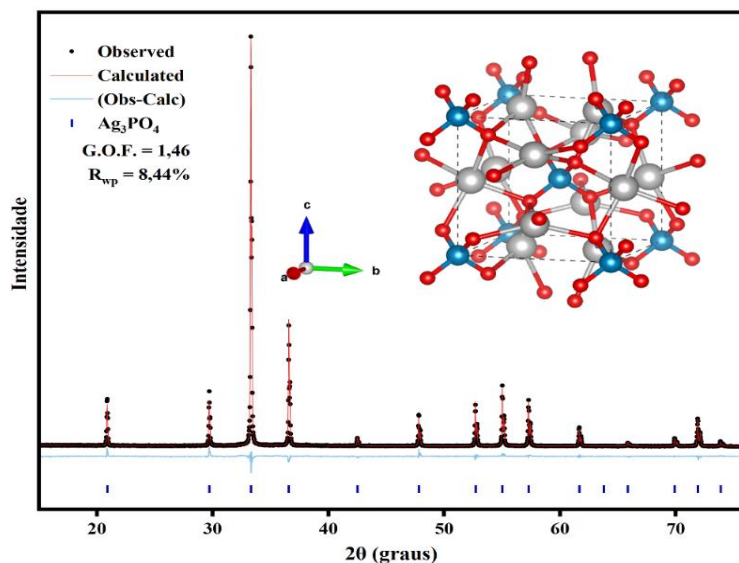


Figura 7: Difratoograma de raios X do Ag_3PO_4 refinado pelo método de Rietveld. Os pontos pretos correspondem aos dados experimentais. A linha vermelha ao padrão calculado e a linha azul à diferença entre ambos (Obs–Calc). As marcas verticais indicam as posições de Bragg referentes à fase Ag_3PO_4 . A célula unitária do Ag_3PO_4 é ilustrada com átomos de Ag em cinza, O em vermelho e P em azul.

Na Figura 8, observa-se o difratograma do material após o contato com o eletrólito suporte. Nota-se a formação parcial de uma segunda fase cristalina atribuída ao Ag_2O , acompanhados por sinais remanescentes do Ag_3PO_4 . O refinamento de Rietveld revelou uma composição estimada de 90,9% de Ag_2O 9,1% de Ag_3PO_4 , confirmando a predominância da fase de óxido. Os parâmetros de ajustes obtidos para essa amostra (G.O. F=1,57 e R=9,49%) demonstram que a simulação é representativa da composição final.

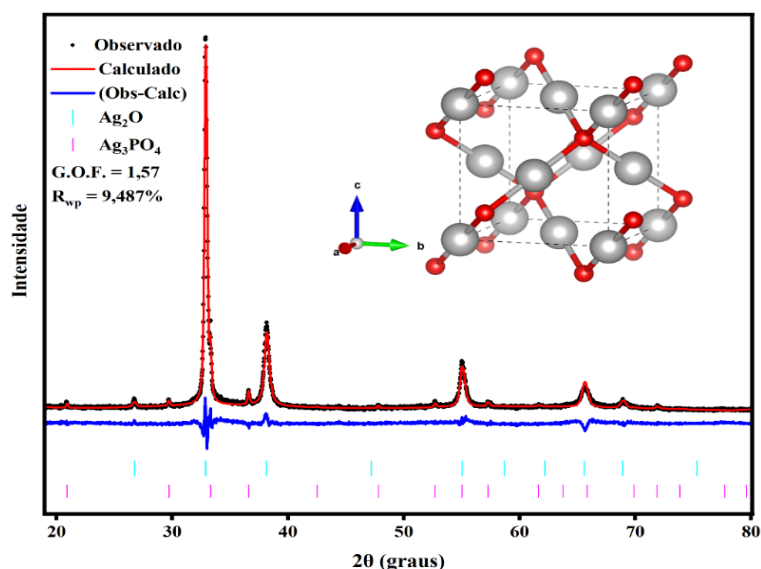


Figura 8: Difratoograma de raios X do material após o contato com o eletrólito, refinado pelo método de Rietveld. Os pontos pretos representam os dados experimentais, a linha vermelha o padrão calculado e a linha azul a diferença entre ambos (Obs–Calc). As marcas verticais indicam

as posições de Bragg correspondentes às fases Ag_2O (ciano) e Ag_3PO_4 (magenta). A célula unitária do Ag_2O é mostrada com átomos de Ag em cinza e O em vermelho.

A literatura não descreve, até o momento, uma via reacional puramente química que leve o Ag_3PO_4 a formar Ag_2O . Por outro lado, estudos como o de Yu et al. (2022) mostram que materiais contendo Ag_3PO_4 podem se tornar instáveis em condições extremas de pH, indicando que o composto pode se dissolver ou reagir em meios muito ácidos ou fortemente alcalinos. Em complemento, Ghilane et al. (2007) cita em seu estudo, que meio alcalino é o ambiente preferencial para a formação de Ag_2O a partir de precursores de prata. Dessa forma, e diante do que foi observado, é possível inferir que as condições experimentais empregadas no sistema, favoreceram transformações superficiais do Ag_3PO_4 , resultando na degradação parcial observada nos difratogramas de DRX, com aparecimento de picos atribuídos a Ag_2O .

5.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A coprecipitação é a rota mais simples e amplamente utilizada para sintetizar Ag_3PO_4 . A morfologia depende do precursor de prata; neste trabalho empregou-se AgNO_3 , que, segundo Ma et al. (2024), favorece a formação de partículas predominantemente esféricas. O Mev do Ag_3PO_4 , revelaram partículas arredondadas com tendência a agregação (Figura 9A) e o mapeamento de EDS demonstrou uma distribuição homogênea dos elementos Ag, P e O no material (Figura 9C–9D–9E) confirmando a formação do Ag_3PO_4 . Além disso, foram observados pontos brilhantes (Figura 9A) que pode estar correlacionado com a nucleação/crescimento da prata metálica (Ag^0) na superfície do material quando estar sob excitação eletrônica durante as medidas do Mev. Tal comportamento também foi observado no estudo do Botelho et al. (2015) que relacionou esse comportamento ao enfraquecimento de ligações Ag-O.

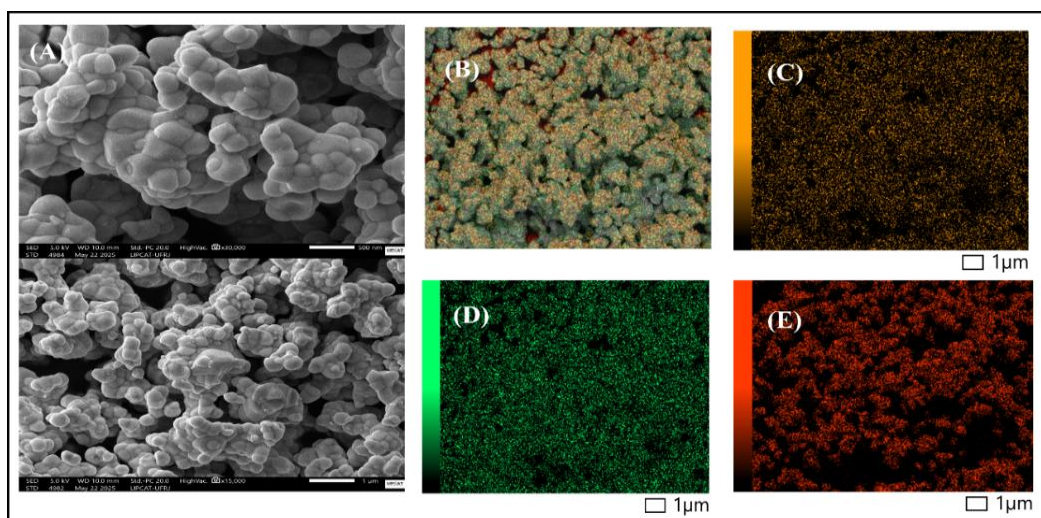


Figura 9: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Mapeamento elemental por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) do material Ag_3PO_4 . (A) Ampliação de 30.000× e 15.000× mostrando partículas com morfologia irregular e superfície rugosa. (B) sobreposição dos sinais dos elementos Ag (amarelo), P (verde) e O (vermelho), (C) mostra o mapa individual da prata (Ag), (D) fósforo (P) e (E) oxigênio (O).

Também foram obtidas micrografias de MEV do material após a conversão para Ag_2O . Observam-se nanopartículas aglomeradas mais compactas, um claro sinal de fragmentação/reorganização típica de transformação de fase (Figura 10A). A composição elemental por EDS (Figuras 10B–10D) indica a predominância dos elementos Ag e O e a redução do sinal para o elemento P, que possivelmente está presente, mas em concentrações muito baixas, corroborando para a formação de Ag_2O .

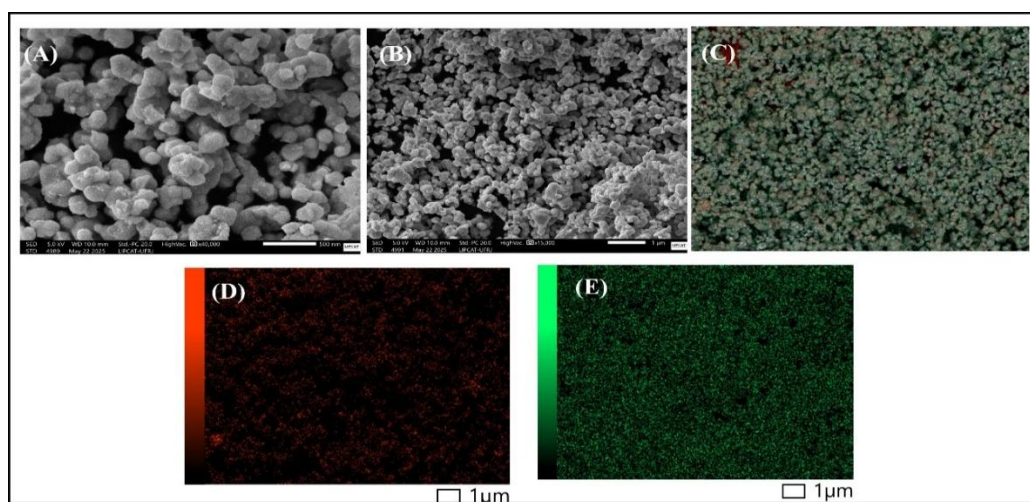


Figura 10: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Mapeamento elemental por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) do material Ag_2O . (A) Ampliação de 40.000×. (B) Ampliação 15.000×. A imagem (C) mostra a sobreposição dos sinais dos elementos Ag (verde) e O (vermelho), confirmando a distribuição dos constituintes na amostra. A imagem (D) mostra o mapa individual da prata (Ag) e (E) do oxigênio (O).

Com base nas caracterizações, as discussões seguintes tratam o Ag_2O , como a fase ativa do sistema, visto que essa é a fase responsável pelo desempenho eletrocatalítico observado nas medidas de RRO.

5.1.3. Atividade Eletrocatalítica RRO

A voltametria cíclica do material na Figura 8, apresenta as regiões de carga oriundas da reação de oxidação do Ag_2O com picos bem definidos. Na varredura catódica, o material demonstrou um pico de redução em torno de 1,45V vs RHE, na varredura anódica, o material demonstrou um pico de oxidação em torno de 1,80 V vs RHE. Picos semelhantes também foram observados em um estudo feito por Ghilane et al. (2007) com Ag_2O puro comercial, a esses picos, foram atribuídos o processos a redução do Ag_2O para Ag^0 e a oxidação da Ag^0 a Ag_2O .

A reversibilidade de uma reação eletroquímica pode ser avaliada pela separação de picos anódicos e catódicos (ΔE_p). Para que um processo seja idealmente reversível, ele deve apresentar um $\Delta E_p = 59,2 \text{ mV}$ a 25°C . Os resultados apresentados na Figura 11 resultaram em um ΔE_p de 350 mV, revelando um processo quase-reversível de cinética moderada, tal comportamento já foi descrito na literatura para óxidos de prata. No entanto, Khan et al. (2022) , o utilizaram o Ag_2O para diminuir o ΔE_p , que frequentemente apresenta separações de picos maiores do que o valor teórico.

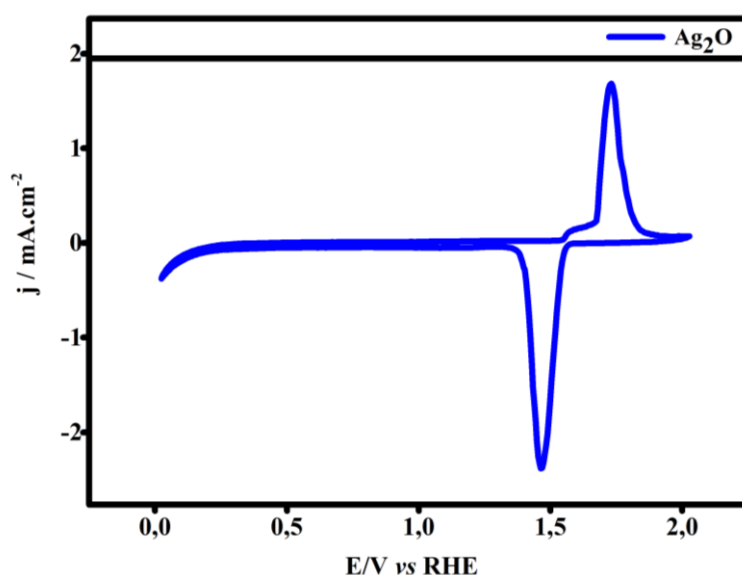


Figura 11: Voltametria cíclica do Ag_3PO_4 obtido em KOH 0, 1 mol.L⁻¹, com velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹.

Em continuidade as análises eletroquímicas, a RRO foi avaliada, primeiramente, em dois eletrólitos suporte: NaOH e KOH para verificar a influência do Cátion no processo catalítico. Esses resultados podem ser verificados na Figura 11 onde é possível verificar as curvas de polarização registradas a 1600 rpm para ambos os meios eletrolíticos. O potencial de início da reação sugere que a redução ocorreu de forma mais rápida em KOH. Além disso, a contagem do número de elétrons demonstrou que a RRO é majoritariamente via 4 elétrons em ambos os meios (Figura 13B-13D).

Com relação a avaliação do efeito dos cátions, alguns estudos afirmam que esses, podem afetar efetivamente o desempenho eletrocatalítico (Song et al., 2024). A RRO é caracterizada como reações quase-reversível e a velocidade da reação de redução de oxigênio depende da taxa com que o oxigênio chega até a superfície do eletrodo rotatório, ou seja, o processo de difusão é crucial para entender a reação. A rotação no eletrodo promove a convecção até uma camada limite próxima ao eletrodo, e a partir dessa região, o transporte ocorre por difusão (Jin et al., 2010). Além disso, Strmcnik et al. (2009) confirmou, em seu estudo, que interações não covalentes entre intermediários de reações e os cátions hidratados de metais alcalinos alteram a cinética da reação na interface eletrodo/eletrólito. Dessa forma, pode-se dizer que o estudo efeito do cátion na RRO auxilia na otimização do meio reacional para favorecer uma redução mais eficiente do oxigênio.

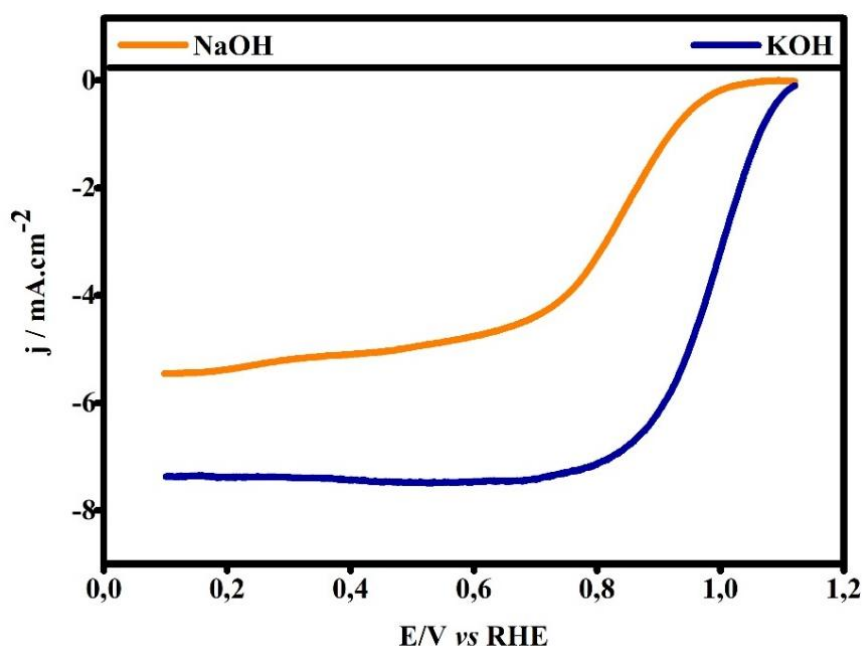


Figura 12: Curvas de voltametria linear (LSV) para o material Ag_2O registradas em eletrólitos alcalinos distintos: NaOH (laranja) e KOH (azul), ambos a $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, em atmosfera saturada com O_2 . Velocidade de varredura $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

É importante ressaltar que a maior parte dos estudos na literatura aborda esse efeito para materiais que contêm platina em sua composição. Contudo, a escolha do eletrólito de suporte ideal é fortemente influenciada pela natureza do catalisador, o que torna necessário realizar estudos mais aprofundados, em futuros projeto, sobre esse aspecto para Ag_2O . No entanto, neste trabalho, foram avaliados parâmetros, como: i_d e potencial de meia onda ($E_{1/2}$) (Tabela 1).

Tabela 1: Parâmetros eletroquímicos da reação de redução de oxigênio (RRO) para o Ag_2O em diferentes eletrólitos alcalinos e para Pt/c (20%) em KOH.

Parâmetros	KOH	NaOH	Pt/C 20%
E_{onset}	1,08V	0,97V	1,10V
i_d	-7,372 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	-5,478 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	-10,010 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
$E_{1/2}$	0,986V	0,828V	0,904V

Fonte: Elaborado pelo autor.

A densidade de corrente para o KOH ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) foi de $-7,372 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, enquanto em NaOH ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) foi de $-5,478 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, essa diferença evidencia uma maior atividade eletrocatalítica do sistema em KOH. Além disso, $E_{1/2}$ obtido em KOH foi mais positivo ($0,986 \text{ V}$) demonstrando uma cinética mais favorável para RRO. Dessa forma, os resultados demonstraram que o KOH proporcionou um ambiente eletroquímico mais adequado para avaliar a atividade do Ag_2O como catalisador na RRO, sendo, portanto, o eletrólito suporte escolhido neste trabalho.

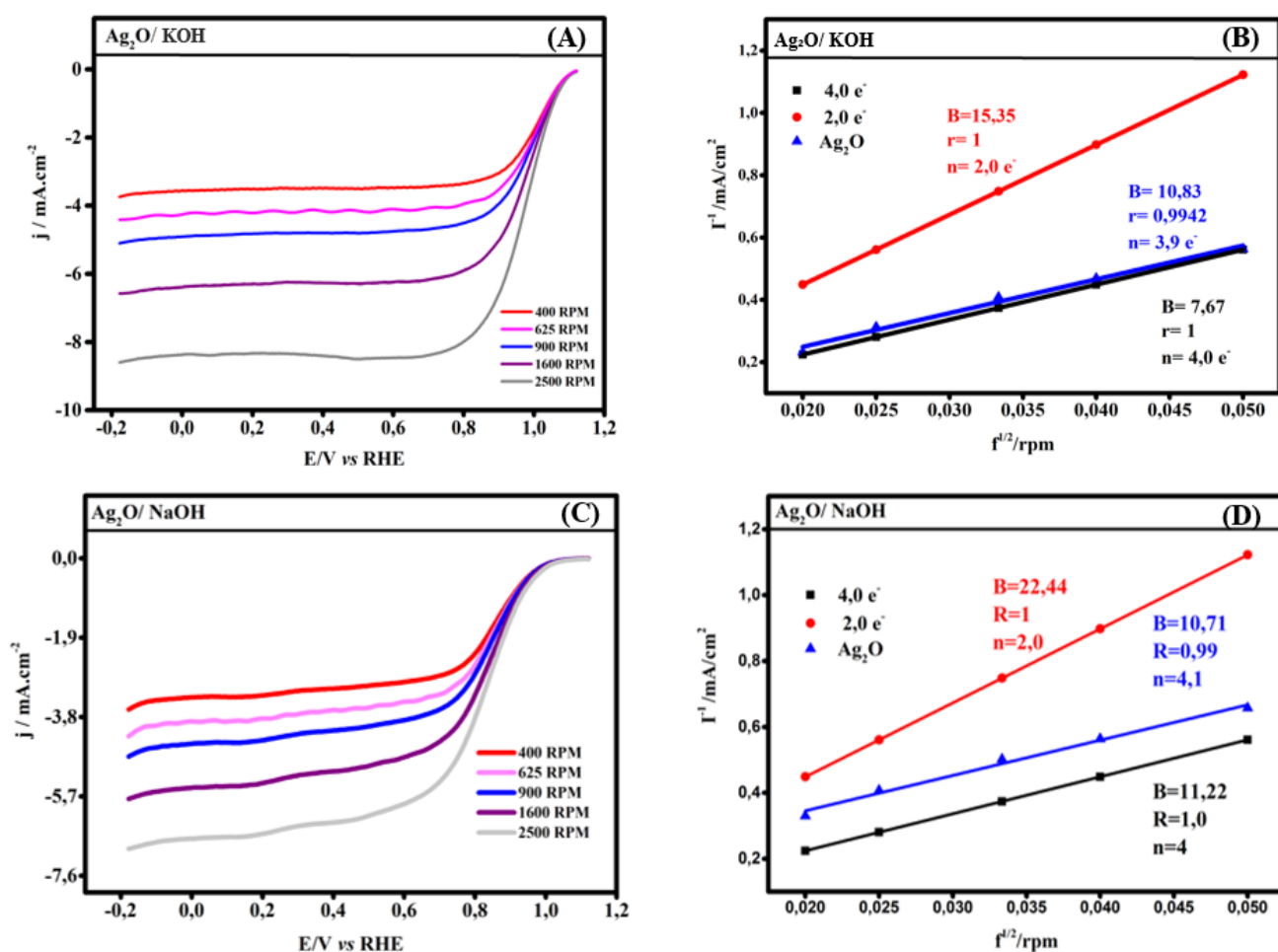


Figura 13: (A) Curvas de LSV do Ag_2O em solução de KOH $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ obtidas a diferentes velocidades de rotação (400–2500 rpm); (B) Gráfico de Koutecky–Levich correspondente, utilizado para o cálculo do número de elétrons ($n \approx 3,9$) para KOH; (C) Curvas de LSV do Ag_2O em NaOH $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, nas mesmas condições experimentais; (D) Gráfico de Koutecky–Levich correspondente, com $n \approx 4,1$ para NaOH.

Em continuidade a avaliação Ag_2O para RRO, o material apresentou um potencial de início da reação (E_{onset}) de aproximadamente $1,08 \text{ V}$ vs RHE (Tabela 1), demonstrando uma eficiente ativação do processo de redução em potenciais positivos. O potencial de meia onda ($E_{1/2}$) foi de $0,986 \text{ V}$ observado na Tabela 1, é um valor próximo dos obtidos para

catalisadores à base de platina, sugerindo assim, uma atividade catalítica promissora do Ag_2O para RRO em meio alcalino (KOH). O gráfico de Koutecky-Levich (Figura 13B), demonstrou uma boa linearidade ($R^2 = 0,9941$) e partir da inclinação da reta, obteve-se o número de elétrons transferidos durante a RRO, resultando em $n = 3,9$. Esse valor está próximo do ideal 4 elétrons. Adicionalmente, a comparação experimental com as retas teóricas correspondentes às vias de 2 e 4 elétrons (Figura 13B) evidência boa proximidade com a linha de 4 elétrons, reforçando a seletividade do Ag_2O para a via de redução completa do oxigênio.

5.2. Mecanismo de reação.

Embora os cálculos teóricos tenham sido realizados com o objetivo de investigar os possíveis mecanismos envolvidos na reação, é importante destacar que o modelo computacional ainda requer alguns ajustes e refinamentos para reproduzir de forma mais fiel os parâmetros experimentais observados. Assim, os resultados apresentados aqui, devem ser interpretados como uma análise preliminar do sistema, fornecendo tendências mecanísticas e insights qualitativos sobre o comportamento catalítico do material

A compreensão do mecanismo de reação associado à superfície do material é fundamental para a interpretação de sua atividade catalítica, uma vez que, embora os resultados experimentais indiquem a predominância da via de quatro elétrons, a análise mecanística é necessária para elucidar e compreender de forma mais aprofundada os fenômenos observados experimentalmente. Nesse sentido, os resultados obtidos a partir da relaxação geométrica do *slab* permitem discutir os possíveis caminhos reacionais envolvidos.

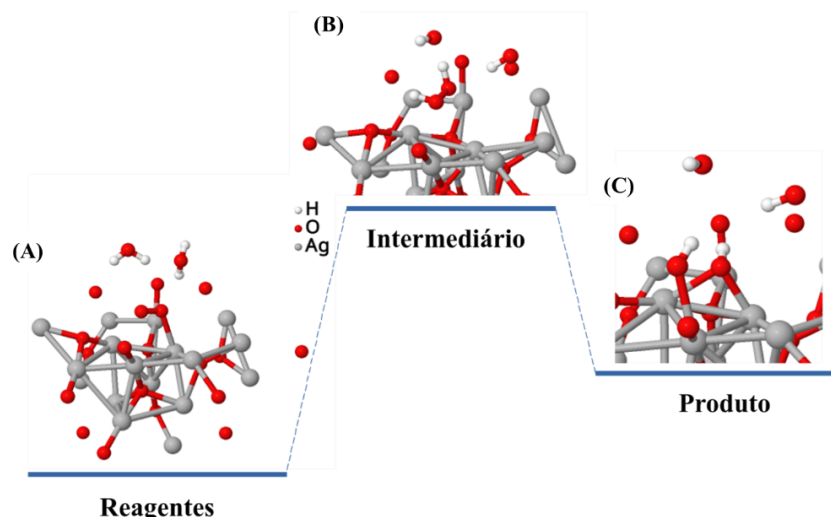


Figura 14: Perfil de reação da ORR Segundo o path de 4e⁻ com o passo de 2e⁻ com formação de peróxido e espécies radicalares de hidróxido.

Durante o processo de relaxação de geometria do *slab*, observou-se a formação de vacâncias na superfície de Ag₂O, que propicia a geração de espécies reativas de oxigênio, que favorecem a adsorção de oxigênio na superfície do material (Figura 14A).

A adsorção ocorre de forma paralela à superfície, envolvendo somente em um átomo de prata, caracterizando o modelo denominado de *end-on* (Figura 14B). Esse modelo de adsorção favorece a RRO, com a formação de peróxido, uma vez que a configuração com o qual o oxigênio se adsorve na superfície, contribui para a formação de peróxido de hidrogênio. Nesse processo, observa-se o aparecimento de 2 espécies de hidróxido, caracterizando o início do mecanismo global de quatro elétrons, que se desenvolve inicialmente pelo caminho de dois elétrons. O mecanismo é concluído com a posterior ruptura da ligação O-O do peróxido, de forma homolítica, gerando 2 espécies radicalares de OH[•] finalizando o processo de 4e⁻ (Figura 14C). Dessa forma, os resultados experimentais, que também sugerem a predominância da via de quatro elétrons, mostram-se em consonância com os mecanismos teóricos propostos.

5.3. Cálculo da área eletroquímica ativa

A área eletroquimicamente ativa da Pt/C determinada neste trabalho pelo método de integração da região associada à adsorção/dessorção de hidrogênio. Nessas condições, a adsorção de hidrogênio ocorre de forma reversível e específica sobre os sítios superficiais da Pt, sendo proporcional à quantidade de átomos de platina que são eletroquimicamente acessíveis. A ECSA calculada neste estudo representa a área efetiva

de platina disponível para processos eletroquímicos, não correspondendo à área geométrica do eletrodo, mas à fração da superfície de Pt que participa ativamente das reações na interface eletrodo/eletrolito (Martínez-Hincapié et al., 2024). Esse parâmetro é particularmente relevante para a avaliação do desempenho eletrocatalítico da Pt/C, uma vez que está diretamente relacionado à densidade de sítios ativos acessíveis sob as condições experimentais adotadas.

No presente estudo, a carga associada à dessorção de hidrogênio $1,4219 \times 10^{-5}$ A/v, para uma velocidade de varredura de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. A partir desse valor, foi calculado o Q_H , correspondente a 2,843 mC, a qual foi utilizada no cálculo da ECSA segundo a Equação (10). Considerando-se o valor de referência de $210 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$, obteve-se uma ECSA de $13,54 \text{ cm}^2$ para o catalisador Pt/C.

Não existem valores universalmente aceitos de carga específica para Ag comparáveis aos usados para Pt, o que torna necessário outros métodos indiretos baseados em óxidos superficiais. Dessa forma, o cálculo da área relativa do Ag_2O não representa a área geométrica e nem a área superficial total, mas sim a fração de superfície que é eletroquimicamente ativa nas condições experimentais desse estudo, uma vez que, entende-se que a formação do Ag_2O durante a varredura anódica ocorre somente em sítios superficialmente acessíveis e a Q_{red} é diretamente proporcional à quantidade de Ag superficial que participou do processo.

Sendo assim, a integração do pico catódico fornece uma medida indireta da área ativa, não dependendo da morfologia visual, mas da resposta eletroquímica efetiva da superfície, tal abordagem segue diretamente a metodologia proposta por Gómez Becerra, Salvarezza e Arvia (1990), amplamente utilizada como referência para estudos eletroquímicos de prata em meio alcalino.

No presente trabalho, a carga de redução do Ag_2O foi determinada a partir da integração do pico catódico no voltamograma cíclico, resultando em uma área integrada de $3,94 \times 10^{-5}$ A/v, considerada em valor absoluto (módulo) devido ao caráter catódico do processo. Com a velocidade de varredura de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, obteve-se uma carga de redução total correspondente, a qual, após normalização pela área geométrica do eletrodo de trabalho ($0,196 \text{ cm}^2$), resultou em um valor de Q_{red} igual a $4,02 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$. Esse valor representa, portanto, a densidade de carga associada à redução do óxido de prata e foi utilizado como parâmetro para a avaliação relativa da área eletroquimicamente acessível da superfície de Ag.

Embora ambos os materiais tenham suas áreas eletroquimicamente avaliadas por técnicas voltamétricas, os valores obtidos para a Pt/C e para a Ag não são diretamente comparáveis, pois a ECSA da Pt é absoluta e baseada integração da região associada à adsorção/dessorção de hidrogênio, com carga de referência universal, enquanto a área da Ag é uma medida relativa baseada na redução do óxido superficial. As cargas integradas representam processos físicos distintos e, portanto, não são quantitativamente comparáveis.

5.4.Comparações com Pt/C (20%)

A platina é amplamente reconhecida como padrão de referência para RRO por causa da sua afinidade para adsorção de O_2 e intermediários, boa atividade cinética eletroquímica e por ter boa estabilidade (Ge et al., 2015; Rampf et al., 2025a). Desse modo, o a RRO do catalisador Ag_2O também foi comparada ao material de Pt/C 20%, a fim de avaliar sua eficiência.

O perfil da Pt obtido por VC e apresentado na Figura 14, apresentou picos redox em 0,05V e 0,4V *vs* RHE que são atribuídos a adsorção/dessorção de hidrogênio e as regiões de altos potenciais ($> 0,80$ V *vs* RHE) pode ser à formação de espécies oxigenadas na superfície da Pt e sua subsequente redução na varredura reversa

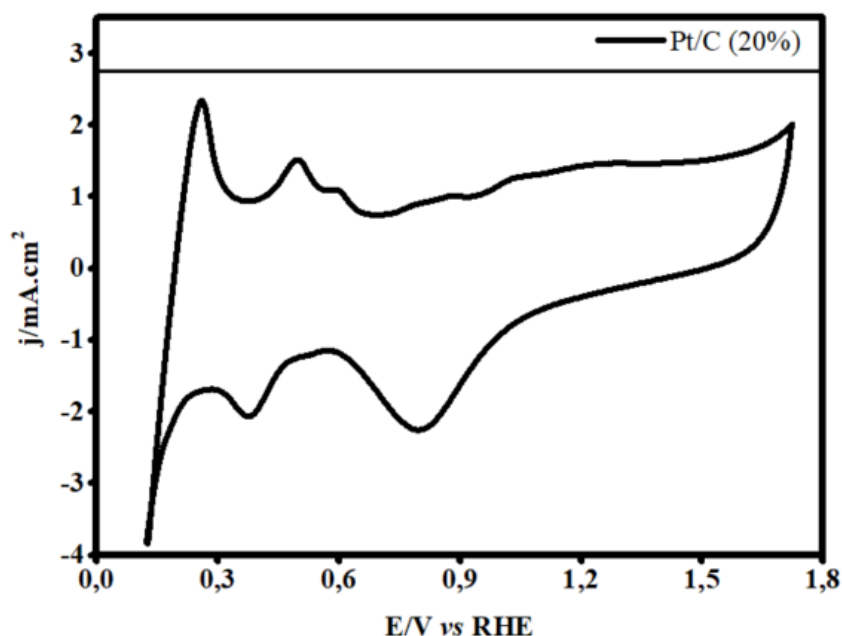


Figura 15: Curvas de voltametria cíclica para o eletrocatalisador Pt/C (20%) em solução KOH 0,1 mol L⁻¹ saturada com N₂, taxa de velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

Nas medidas de LSV saturado com O_2 a 1600rpm o Ag_2O e a Pt/C (20%) apresentaram potenciais de início muito próximos, indicando baixo sobrepotencial para a RRO em ambos (Figura 15). Além disso, o Ag_2O demonstrou um $E_{1/2}$ mais positivo do que Pt/C (20%), o que sugere que Ag_2O tem uma cinética mais favorável na região de controle cinético. Contudo, a i_d obtida para Pt/C(20%) foi superior, possivelmente porque a área eletroquimicamente ativa para esse material é maior (Wang et al., 2021), para validar essa hipótese, precisa-se quantificar área eletroquimicamente ativa para os dois materiais (Tabela 1).

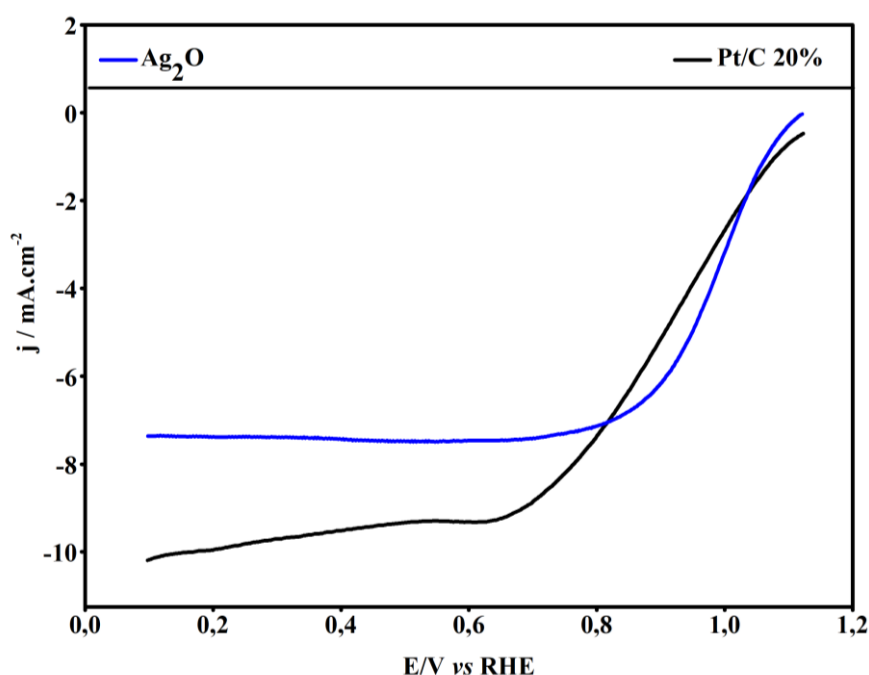


Figura 16: Curvas de LSV para RRO para o eletrocatalisador Ag_2O (azul) e para Pt/C (20%) (preto) em solução KOH 0,1 mol L⁻¹ saturada com O_2 , $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

A atividade catalítica também foi avaliada por meio da estimativa da densidade de corrente cinética (i_k), calculada a partir da equação de Koutecky–Levich. O potencial de 1,02V foi escolhido por estar na região cinética, comumente empregada para comparações entre eletrocatalisadores (Zuccante et al., 2025). Desse modo, nessas condições, obteve-se $i_k = -1,60 \text{ mA.cm}^{-2}$ para Ag_2O e $i_k = -1,78 \text{ mA.cm}^{-2}$ para Pt/C 20%. Embora a Pt/C (20%) exiba uma densidade de corrente cinética maior, o Ag_2O demonstrou um desempenho comparável para RRO em meio alcalino.

5.5. Cálculo da Energia de Ativação

O estudo da Energia de Ativação é crucial, pois esta grandeza termocinética define a barreira energética mínima que os reagentes devem superar para que a reação ocorra. A E_a determina a sensibilidade da taxa de reação sob condições operacionais a variações de temperatura. Uma E_a mais baixa implica uma cinética mais rápida (Calderón-Cárdenas; Paredes-Salazar; Varela, 2020).

Tabela 2: Dados retirados da medida de RRO (KOH 0,5 mol/l) para o cálculo da energia de ativação.

Temperatura	i (j / mA.cm ⁻²) no potencial de 0,8V	I_d (j / mA.cm ⁻²)	I_k (mA.cm ⁻²)	$\ln i_k $
25 °C	-1,5861355	-5,20096344	-2,2821	0,82
35 °C	-1,662664	-4,6015415	-2,6033	0,95
45 °C	-1,7243	-4,4749	-2,8052	1,03
55 °C	-1,912828	-4,40322	-3,3820	1,21

Fonte: Elaborado pelo autor.

A densidade de corrente cinética foi determinada para cada temperatura em um único potencial cinético de 0,80V, condição em que o processo é predominantemente controlado pela cinética da reação eletrocatalítica, minimizando a influência de limitações difusionais (Tabela 2).

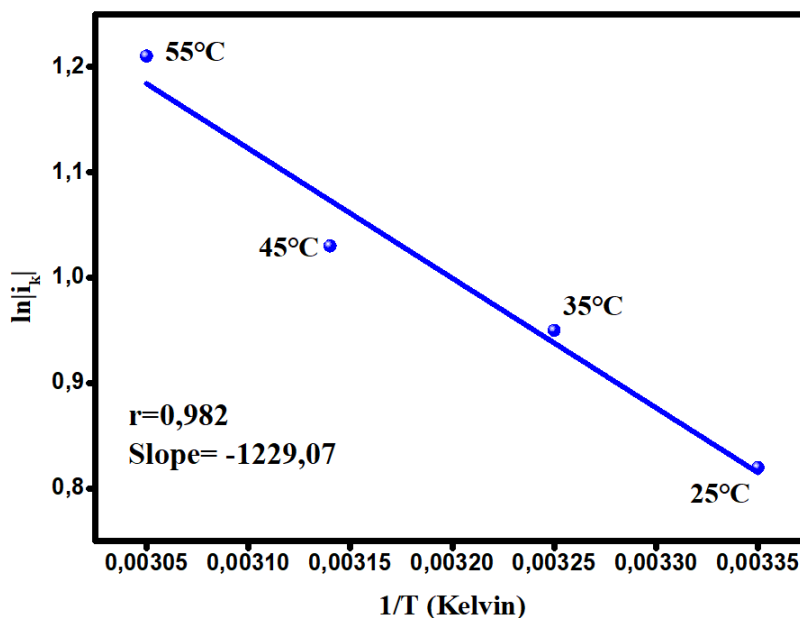


Figura 17: Inclinação da reta utilizada para calcular a energia de ativação da ORR com base na equação de Arrhenius.

Com base nesses valores, foi construída a curva de Arrhenius, representando $\ln|i_k|$ em função de $1/T$ (Figura 17). A partir do coeficiente angular da reta ($slope = -1229,07$), foi possível calcular E_a utilizando a relação da Equação 10, em que R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). O valor obtido foi $E_a \approx 10,17 \text{ kJ mol}^{-1}$, sugerindo que a RRO ocorre com baixa barreira energética, característica de um processo cineticamente favorável e de fácil transferência eletrônica.

6. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste capítulo demonstram que o Ag_3PO_4 sofre transformação estrutural quando exposto ao meio alcalino, resultando na formação *in situ* do Ag_2O , identificado como a fase eletroquimicamente ativa para RRO. As análises estruturais e eletroquímicas indicaram que a formação do Ag_2O ocorre preferencialmente em sítios superficialmente acessíveis, sendo a resposta eletroquímica observada diretamente relacionada à fração da superfície de prata que participa efetivamente do processo redox.

A avaliação da área eletroquimicamente ativa do catalisador comercial Pt/C foi realizada por meio da integração da região associada à adsorção/dessorção de hidrogênio, método amplamente estabelecido na literatura, resultando em uma ECSA de $13,54 \text{ cm}^2$, a qual representa a área efetiva de platina eletroquimicamente acessível sob as condições experimentais adotadas. Para a prata, uma vez que não existem valores universais de carga específica comparáveis aos utilizados para a Pt, a área eletroquimicamente acessível foi avaliada de forma relativa, a partir da integração do pico catódico associado à redução do óxido superficial. O valor obtido de $Q_{\text{red}} = 4,02 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ foi utilizado como parâmetro representativo da fração de superfície de Ag eletroquimicamente ativa. Ressalta-se que os valores de área obtidos para Pt/C e Ag_2O não são diretamente comparáveis, pois se baseiam em processos físicos distintos e refletem naturezas diferentes de acessibilidade eletroquímica.

Do ponto de vista mecanístico, os resultados experimentais que indicam a predominância da via de quatro elétrons para a RRO encontram suporte nos cálculos teóricos realizados a partir da relaxação geométrica do *slab* de Ag_2O . A análise computacional evidenciou a formação de vacâncias na superfície do óxido de prata, favorecendo a geração de espécies reativas de oxigênio e a adsorção molecular de O_2 sobre a superfície do material. O oxigênio adsorve-se preferencialmente em configuração

end-on, envolvendo um único átomo de prata, configuração que favorece a formação inicial de espécies do tipo peróxido.

Nesse mecanismo, a reação global de quatro elétrons se desenvolve inicialmente por um caminho de dois elétrons, com formação de peróxido, seguido pela ruptura homolítica da ligação O–O, resultando na formação de espécies radicalares de OH⁻ e na conclusão do mecanismo de quatro elétrons. Dessa forma, os perfis energéticos e os caminhos reacionais propostos teoricamente mostram-se consistentes com os dados eletroquímicos obtidos experimentalmente, reforçando a interpretação de que a RRO sobre o Ag₂O ocorre majoritariamente via mecanismo de quatro elétrons, ainda que com etapas intermediárias envolvendo espécies peróxido.

De forma geral, os resultados deste capítulo evidenciam que o Ag₂O *formado in situ* apresenta superfícies eletroquimicamente ativas e mecanismo reacional compatível com a RRO via quatro elétrons em meio alcalino, consolidando seu potencial como catalisador alternativo de menor custo para aplicações em sistemas de conversão eletroquímica de energia.

CAPÍTULO 2

Nanocompósito Baseado em Co_3O_4 , HCNS e Pt para Aplicações em Evolução de Hidrogênio e Oxidação de Metanol

1. INTRODUÇÃO

Atualmente a demanda energética depende, em sua maioria, de recursos como petróleo e gás natural, que além de ser um recurso limitado, é o maior responsável pela geração de gases do efeito estufa (Cartaxo et al., 2023). Diante dessa problemática, nas últimas décadas, a procura por alternativas mais sustentáveis tem se intensificado e, nesse contexto, a produção do hidrogênio verde e o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis de conversão de energia, tem se destacado como uma solução promissora e uma fonte de energia mais “limpa”(Pérez; Santaella; Susa, 2024).

A ruptura das ligações da molécula de água por meio de processos eletroquímicos e ou fotoeletroquímicos é uma estratégia de tecnologia sustentável que pode produzir hidrogênio classificado como verde, ou seja, produzido por meio de fontes energéticas sustentáveis (Campos-Roldán et al., 2019). A etapa central nesses processos é a reação de evolução de hidrogênio (HER) e a sua eficiência depende diretamente de um catalisador eficiente para tal finalidade.

Paralelamente, as células a combustível de metanol direto (DMFCs) destacam-se como alternativa promissora, especialmente aplicadas a veículos e geradores de energia de baixa emissão de poluentes. No entanto, um dos principais desafios na viabilização comercial desses dispositivos eletroquímicos ainda enfrenta desafios significativos, especialmente na etapa de oxidação anódica do metanol (MOR), que requer catalisadores altamente ativos, estáveis e resistentes a desativação dos sítios catalíticos por intermediários como monóxido de carbono (CO) entre outros resíduos orgânicos de difícil oxidação (Yousaf et al., 2025).

Nesse contexto o compósito $\text{Co}_3\text{O}_4|\text{HCNS}|\text{Pt}$ pode se apresentar como um material multifuncional de interesse. Sua estrutura na forma de esferas ocas de nitreto de carbono (*Hollow Carbon Nitride Spheres*) (HCNS) com nanopartículas de platina (Pt) depositadas na face interna e a face externa funcionalizada com nanopartículas de óxido de cobalto (Co_3O_4). Esse material já foi citado na literatura como um fotocatalisador eficiente para o processo de clivagem das ligações da água com a Pt atuando como coletor de elétrons e o Co_3O_4 como coletor de lacunas (Zheng; Cao; Wang, 2016).

Além do seu desempenho em sistemas fotoeletroquímicos o $\text{Co}_3\text{O}_4|\text{HCNS}|\text{Pt}$ também apresenta potencial para aplicação como catalisador em uma DMFCs. A presença de Pt em suas estruturas são reconhecidas por sua elevada atividade eletrocatalítica para MOR, enquanto o Co_3O_4 pode contribuir com mitigação de intermediários reativos.

Portanto tendo como base o exposto no texto acima, este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do compósito $\text{Co}_3\text{O}_4|\text{HCNS}|\text{Pt}$ como fotoeletrocatalisador na Reação de Evolução de Hidrogênio e na Reação de Oxidação de Metanol.

2. OBJETIVOS

2.1.Geral

Desenvolver e investigar um nanocompósito baseado em Co_3O_4 , esferas ocas de HCNS e Pt, avaliando seu desempenho eletroquímico e fotoeletroquímico nas reações de evolução de hidrogênio e oxidação de metanol, com foco na compreensão da resposta fotoassistida e da sinergia entre os componentes.

2.2.Específicos

- Sintetizar o nanocompósito $\text{Co}_3\text{O}_4|\text{HCNS}|\text{Pt}$ por meio de rota química envolvendo formação de esferas ocas, incorporação de Pt e impregnação com Co_3O_4 .
- Caracterizar estrutural, morfológica e ópticamente o material obtido por meio de técnicas como MET e espectroscopia UV–Vis.
- Investigar o desempenho eletroquímico do compósito para a reação de evolução de hidrogênio em condições de escuro e sob irradiação UV-A.
- Avaliar a resposta fotoeletroquímica do material por meio de cronoamperometria sob ciclos de iluminação (*on/off*), analisando a contribuição da luz sob potencial constante.
- Investigar a atividade eletrocatalítica do compósito na reação de oxidação de metanol (MOR), visando sua aplicação em sistemas de células a combustível de metanol direto.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1.A Reação de Evolução de Hidrogênio (HER) e a Fotoeletrocatalise

A HER ocorre através da redução de prótons em meio ácido ou a dissociação de moléculas de água em meio alcalino. A eficiência dessa reação depende fortemente do tipo de catalisador utilizado durante o processo de adsorção/oxidação. Os catalisadores ideais devem apresentar baixo sobrepotencial, de oxidação, alta atividade e elevada estabilidade eletroquímica (Đurovič; Hnát; Bouzek, 2021). Em meio ácido a HER ocorre segundo a Equação 14:



Em meio alcalino segue de acordo com a Equação 15:

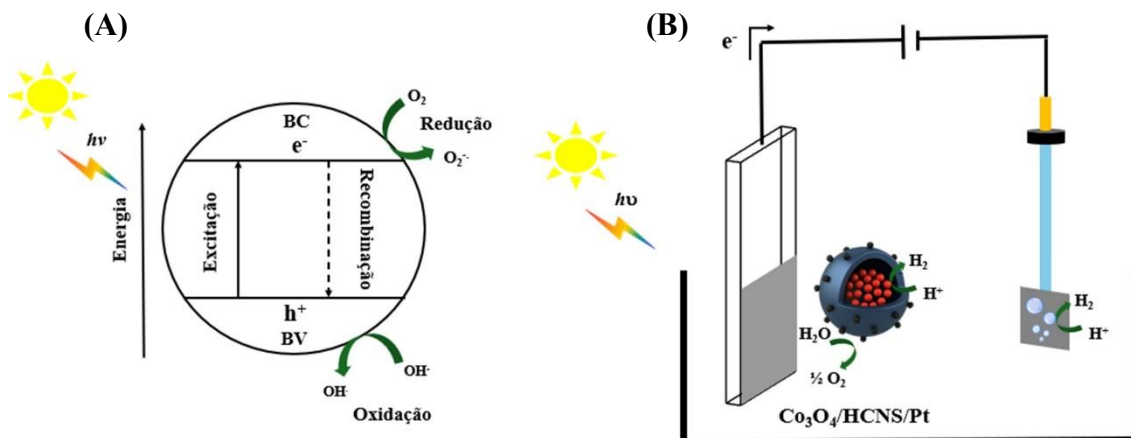


Outra abordagem promissora, é o uso da fotoeletrocatalise na HER, uma estratégia utilizada para maximizar a eficiência na produção de hidrogênio. Esse processo combina a irradiação luminosa com a aplicação de potencial elétrico externo, favorecendo a separação eficaz dos pares elétron-lacuna gerados em semicondutores fotoativos. Essa separação reduz a taxa de recombinação e diminui a energia de ativação necessária para a reação (Sportelli et al., 2024).

Na fotocatalise, durante a irradiação, semicondutores com banda de energia adequada absorvem fótons e promovem a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, originando lacunas. Esses portadores de carga migram em direções opostas: os elétrons são direcionados à superfície catalítica para reduzir prótons a H_2 , enquanto as lacunas podem ser consumidas por espécies do eletrólito (Figura 19A).

Por outro lado, em uma célula fotoeletroquímica, sob irradiação luminosa, o material é ativado gerando pares elétron-lacuna (*éxciton*). Os elétrons migram pela estrutura condutora e são conduzidos via circuito externo até o contraeletrodo, onde participam da reação de H^+ para formação de H_2 gasoso (HER). Paralelamente, as lacunas formadas participam da oxidação da água, gerando O_2 e liberando mais prótons H^+ na solução (Figura 19B).

Figura 18: (A) Esquema fotocatalítico e (B) Esquema fotoeletrocatalítico para o FTO-Co₃O₄/HCNS/Pt.



Fonte: Adaptado de imagem gerada por inteligência artificial.

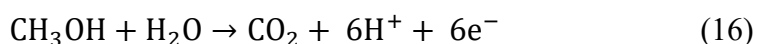
A eficiência do processo depende da estabilidade do semicondutor, da direção da migração de cargas e da sinergia com os catalisadores metálicos, como a Pt. A fotoeletrocatalise representa, portanto, uma alternativa promissora para reduzir os custos energéticos do processo, integrando diretamente a captação de energia solar à produção de combustíveis limpos, como o hidrogênio, promovendo maior sustentabilidade e eficiência em aplicações futuras.

3.2. As Células a Combustível Diretas a Metanol (DMFCs)

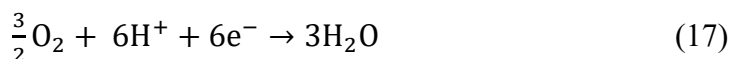
As DMFC são sistemas eletroquímicos capazes de converter diretamente a energia química em energia elétrica e é reconhecida como uma tecnologia promissora nos campos de conversão de energia. A utilização de metanol (CH₃OH) como combustível primário apresenta como uma vantagem significativa em termos de manuseio e armazenamento em comparação com o hidrogênio gasoso (Ahmed et al., 2022).

A estrutura central da DMFC é composta por um conjunto de eletrodo-membrana (MEA-Membrane Electrode Assembly), que interliga ânodo, membrana de eletrólito polimérico e o cátodo (Kim et al., 2006).

No ânodo, ocorre a oxidação do metanol conforme demonstrado na Equação 16:



No cátodo, ocorre a reação de redução de oxigênio conforme a Equação 17:



A DMFCs ainda enfrenta desafios significativos, sendo o seu principal obstáculo a cinética lenta da MOR, agravada em grande parte pela formação de espécies intermediárias tóxicas que diminuem a eficiência do catalisador. Essas espécies adsorvem fortemente nos sítios do catalisador, geralmente baseados em Pt, levando a desativação catalítica e a queda da eficiência da célula, comprometendo a durabilidade e acelerando sua degradação (Chiang; Hsu, 2022; Zhao; Jiang, 2025). Como consequência, são necessários maiores quantidades de catalisador para manter uma performance boa, o que eleva os custos e limita a viabilidade comercial da tecnologia. Nesse contexto, materiais compósitos que integram metais nobres com suporte funcionais e óxidos de metais de transição têm se mostrado uma estratégia eficaz para melhorar a eficiência e viabilidade das DMFCs (Khanam et al., 2023; Yuda; Kumar, 2022).

3.3. Catalisadores avançados para HER e MOR

Para a HER, os catalisadores devem possuir uma variação de energia livre de adsorção para o hidrogênio próxima à ideal ($\Delta G_{\text{H}^*} \approx 0$), garantindo que o adsorvato não se ligue fortemente a superfície do catalisador, impedindo a liberação de H_2 , nem fracamente, o que limitaria a ativação dos prótons. A Pt é considerada com referência para essa reação (Hansen et al., 2021), mas seu alto custo e escassez têm incentivado a busca por alternativas baseadas em metais de transição (como Ni, Co, Mo, Fe), bem como seus derivados (sulfetos, fosforetos e óxidos) que muitas vezes ancorados em suportes condutores para aumentar a área ativa e a estabilidade eletroquímica.

Por outro lado, para a MOR, o grande desafio reside na oxidação completa do metanol até o dióxido de carbono (CO_2), superando os estágios intermediários. Assim, catalisadores eficientes para MOR devem não apenas apresentar alta atividade, mas também resistência ao envenenamento por CO. Os compostos baseados em Pt continuam sendo os mais ativos, especialmente quando associados a metais promotores (como Ru, Sn ou Co) que auxiliam na oxidação dos intermediários. Diante disso, materiais compósitos que integram metais nobres com suporte funcionais e óxidos de metais de transição têm se mostrado uma estratégia eficaz para melhorar a eficiência e viabilidade das DMFCs (Khanam et al., 2023; Yuda; Kumar, 2022).

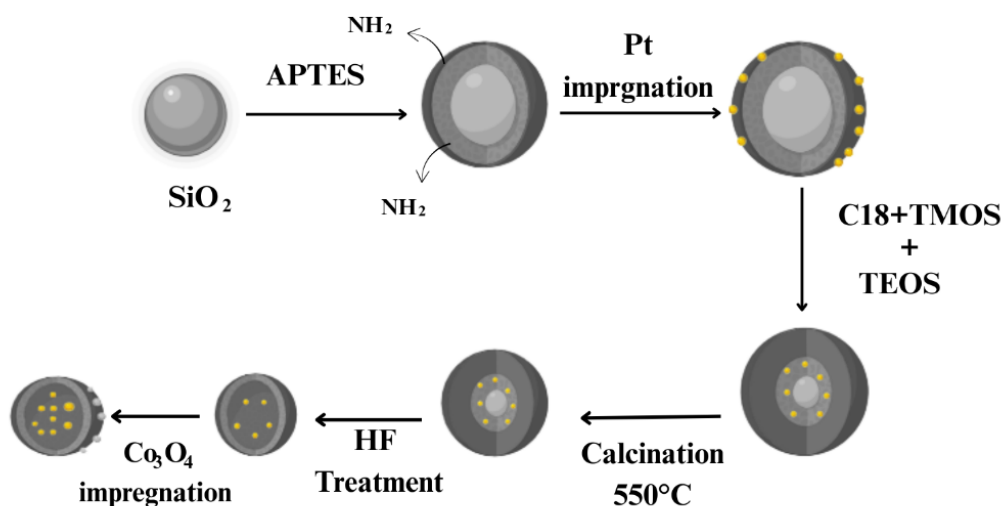
Dessa forma, catalisadores bifuncionais capazes de atuar simultaneamente em processos de HER e MOR ganham destaque por possibilitar dispositivos energéticos integrados, com aplicação tanto em sistemas de produção de hidrogênio quanto em células a combustível

4. METODOLOGIA

4.1. Síntese do $\text{Co}_3\text{O}_4|\text{HCNS}|\text{Pt}$

Todos os reagentes utilizados em todas as etapas foram de grau analítico, adquiridos da Sigma-Aldrich ($\geq 99\%$ de pureza).

Figura 19: Esquema da síntese do $\text{Co}_3\text{O}_4|\text{HCNS}|\text{Pt}$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.1. Preparação das Nanopartículas de Sílica (SiO_2)

A síntese das nanopartículas de sílica foi realizada pelo método de Stöber (Zheng; Cao; Wang, 2016). Inicialmente, preparou-se uma solução contendo 3,64 mL de hidróxido de amônio ($0,51 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 57,7 mL de etanol ($15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e 4,5 mL de água deionizada ($2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), sob agitação constante em balão volumétrico de 250 mL. A essa mistura, adicionaram-se 6,46 mL de tetraetoxissilano (TEOS, $0,31 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), mantendo-se a agitação por 24 horas à temperatura ambiente. O material obtido foi separado por centrifugação, lavado com etanol e seco em estufa.

4.1.2. Funcionalização com 3-Aminopropiltrietoxissilano (APTES)

As nanopartículas de sílica previamente sintetizadas foram dispersas em uma solução contendo 63,7 mL de isopropanol e 3,17 mL de APTES. A suspensão foi aquecida a 80 °C por 2 horas, possibilitando a funcionalização da superfície com grupos amino. Em seguida, o material foi separado por centrifugação, lavado com etanol e posteriormente seco em estufa a 60 °C.

4.1.3. Incorporação de Platina

A funcionalização com platina foi realizada em duas etapas. Na primeira, 527 mg do suporte de sílica funcionalizado foram dispersos em uma solução contendo 30 mg de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A suspensão permaneceu sob agitação a 26 °C por 4 horas, sendo em seguida centrifugada, lavada com água deionizada e acetona, e posteriormente seca a 100 °C por 3 horas. Na segunda etapa, ao material seco foram adicionados 97,5 mg de polivinilpirrolidona (PVP) e 75 mL de etilenoglicol. A mistura foi mantida sob agitação a 90 °C por 20 minutos, seguida da adição de 7,5 mL de solução de NaBH_4 (120 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$). A reação foi conduzida por mais 1 hora, após a qual o produto foi separado por centrifugação, lavado e seco a 60 °C por 24 horas.

4.1.4. Revestimento com Camada Externa de Sílica (Stöber)

Para o recobrimento com uma segunda camada de sílica, dispersou-se o material funcionalizado em 74,20 mL de etanol, 10,00 mL de água deionizada e 3,44 mL de hidróxido de amônio (30% p/p). Simultaneamente, preparou-se uma solução de 5,20 g de TEOS e 1,04 g de C18-TMOS (proporção 5:1). Essa solução foi adicionada gota a gota sob agitação à mistura inicial. A reação foi mantida por 3 horas à temperatura ambiente. O material foi separado, lavado com etanol e seco a 60 °C por 12 horas.

4.1.5. Formação do Compósito HCNS|Pt

O material recoberto foi primeiramente neutralizado com HCl 1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, centrifugado, seco a 80 °C por 12 horas e então impregnado com melamina (4,5 g dissolvidos em 30 mL de água). A suspensão foi submetida à sonicação por 2 horas a 60 °C e, posteriormente, agitada por mais 12 horas. Após secagem, o sólido foi calcinado

a 550 °C por 4 horas sob atmosfera inerte para formação das esferas ocas de nitreto de carbono (HCNS).

O compósito resultante foi tratado com solução de HF 5 mol·L⁻¹ por 12 horas, visando a remoção seletiva da matriz de sílica. O material foi lavado (água e etanol) e seco a 80 °C por 4 horas.

4.1.6. Tratamento Térmico e Ataque com Fluoreto de Hidrogênio

O material funcionalizado foi inicialmente neutralizado em solução de ácido clorídrico (HCl) 1 mol·L⁻¹, seguido por centrifugação e secagem em estufa a 80 °C por 12 horas. Para a formação do compósito, 900 mg do material seco foram dispersos em 30 mL de água deionizada contendo 4,5 g de melamina previamente dissolvida. A suspensão obtida foi submetida à sonicação a 60 °C por 2 horas e, em seguida, mantida sob agitação contínua à mesma temperatura por 12 horas adicionais. Após centrifugação e secagem, o sólido resultante foi calcinado em mufla a 550 °C por 4 horas, sob atmosfera controlada, promovendo a formação das esferas ocas de nitreto de carbono grafítico (HCNS) e da estrutura porosa do compósito. O material calcinado foi posteriormente tratado com solução de fluoreto de hidrogênio (HF) 5 mol·L⁻¹ por 12 horas, visando à remoção seletiva da matriz de sílica. Concluído o ataque ácido, o sólido foi lavado sucessivamente com água deionizada (três vezes) e etanol (uma vez), sendo então seco em estufa a 80 °C por 4 horas para estabilização estrutural. O produto foi identificado como HCNS|Pt.

4.1.7. Impregnação com Co₃O₄

Para a síntese das nanopartículas de Co₃O₄, 0,35 g (1,2 mmol) de Co(NO₃)₂·6H₂O foram dissolvidos em 30 mL de água a 40 °C, adicionando-se 3 mL de ácido oleico sob agitação. A solução foi transferida para uma autoclave revestida com Teflon e submetida a tratamento térmico a 180 °C por 12 horas. O sólido obtido foi lavado, seco e posteriormente calcinado a 350 °C por 3 horas.

As nanopartículas de Co₃O₄ foram então dispersas em metanol (0,5 mg·mL⁻¹) sob sonificação por 30 minutos. Em paralelo, o material HCNS|Pt foi disperso em 5 mL de metanol, sendo a seguir adicionado à suspensão de Co₃O₄. Após homogeneização, o sistema foi seco e submetido a um tratamento térmico sequencial: 60 °C por 12 horas e, em seguida, 150 °C por 2 horas.

4.1.8. Síntese do Branco Co₃O₄|Pt|HCNS

O material branco de referência foi preparado pela calcinação de 3 g de melamina em mufla a 550 °C por 4 horas, utilizando uma taxa de aquecimento controlada de 5 °C·min⁻¹. Esse processo promoveu a condensação da melamina, resultando na formação das esferas ocas de nitreto de carbono grafítico (HCNS). Após o resfriamento à temperatura ambiente, o sólido carbonáceo foi triturado até se obter um pó fino e homogêneo. Na sequência, realizou-se a impregnação com platina (Pt) e óxido de cobalto (Co₃O₄), seguindo o mesmo procedimento descrito para a obtenção do compósito principal.

4.2. Medidas Eletroquímicas

4.2.1. Experimentos fotoeletroquímicos e Reação de Evolução de Hidrogênio (HER)

As medidas fotoeletroquímica para o estudo da reação de HER, foram realizadas utilizando um potenciostato modelo Origaflex (OGF01A) acoplado a uma célula eletroquímica de três eletrodos. O eletrodo de trabalho consistiu em placas de vidro FTO (SnO₂:F) modificado com o Co₃O₄/HCNS/Pt, enquanto os eletrodos de referência e contraeletrodo foram, respectivamente, um eletrodo de Ag/AgCl (KCl saturado) e uma placa de platina. As análises de voltametria linear de varredura foram realizadas no intervalo de 0,0 a -1,0 V vs. Ag/AgCl (KCl saturado), utilizando uma taxa de varredura de 10 mV·s

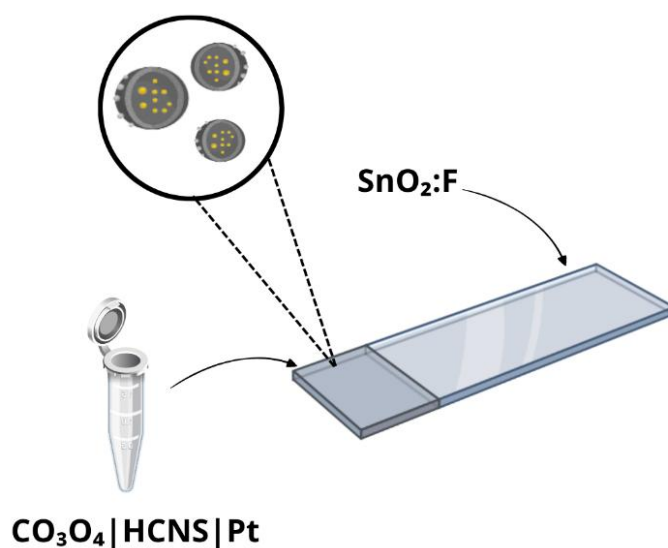
As medições foram conduzidas em solução eletrolítica de Na₂SO₄ 0,1 mol·L⁻¹. Para os experimentos fotoeletroquímicos, utilizou-se como fonte de iluminação uma lâmpada UV-A de 9 W, com intensidade luminosa de 85 mW·cm⁻². Os ensaios de cronoamperometria foram realizados em uma célula eletroquímica, utilizando-se um substrato de FTO modificado com o compósito Co₃O₄/HCNS/Pt como eletrodo de trabalho e uma placa de platina como eletrodo contra. Durante os experimentos, foi aplicado um potencial constante de +850 mV, e a densidade de corrente foi monitorada em função do tempo ao longo de um período total de 900 s. A resposta fotoeletroquímica do sistema foi avaliada por meio de ciclos sucessivos de ligação e desligamento da fonte de luz UV-A (on-off), permitindo a análise da variação da densidade de corrente associada à incidência da radiação luminosa.

4.2.2. Suspensão e modificação dos eletrodos

A preparação da suspensão catalítica contendo o compósito $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{HCNS}/\text{Pt}$ foi realizada por meio da dispersão de 10 μL de solução de Nafion a 5% (v/v), empregada como agente ligante e condutor de íons, em uma mistura composta por 250 μL de metanol e 350 μL de água deionizada. Essa solução foi submetida a sonicação em banho ultrassônico por 20 minutos, com o intuito de promover a dispersão uniforme do nanomaterial e assegurar a estabilidade da suspensão.

As placas condutoras de FTO, foram cortadas nas dimensões de $2,5 \times 1,0 \text{ cm}^2$. Antes da deposição do catalisador, o FTO foi submetido a um protocolo de limpeza em banho ultrassônico, composto por três etapas sucessivas de 15 minutos cada: lavagem com solução de sabão neutro, enxágue em água deionizada e imersão em isopropanol. A seguir, uma alíquota de 20 μL da suspensão catalítica foi cuidadosamente aplicada sobre a região condutora do FTO (Figura 21), delimitando uma área ativa de 1 cm^2 . Os eletrodos foram então secos a 40°C , garantindo a fixação adequada do material à superfície. Este mesmo procedimento foi repetido para a preparação dos demais eletrodos experimentais.

Figura 20: Esquema da modificação do FTO com a suspensão do catalisador $\text{CO}_3\text{O}_4|\text{HCNS}|\text{Pt}$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.3. Determinação do Intervalo da Banda Óptica

A energia da banda proibida (*band gap*) foi determinada utilizando a Equação 18:

$$E = h \times \frac{c}{\lambda} \quad (18)$$

O E representam a energia do *band gap* (eV), h é a constante de Planck (6.626×10^{-34} J.s), c é a velocidade da luz no vácuo (3.0×10^8 m.s⁻¹), e λ é o comprimento de onda no ponto de absorção máxima (nm). Para a conversão direta em elétron-volts (eV), emprega-se a constante $hc = 1240$ eV·nm, conforme expesso na equação 19:

$$E(eV) = \frac{1240}{\lambda} (nm) \quad (19)$$

A estimativa da energia do gap foi feita com base nos dados de transmitância dos filmes finos e nos espectros de reflectância difusa dos materiais em pó. O cálculo do *band gap* foi realizado utilizando a equação de Tauc, juntamente com a função de Kubelka-Munk para o cálculo do coeficiente de absorção aparente (α). A equação de Tauc é dada por:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (20)$$

O α é o coeficiente de absorção, $h\nu$ é a energia do fóton incidente, A é uma constante, E_g é a energia do gap, e n depende do tipo de transição eletrônica: $n = 0.5$ para transições diretas permitidas e $n=2$ para transições indiretas permitidas. Para amostras opacas ou em pó, o coeficiente de absorção foi estimado a partir da função de Kubelka-Munk :

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (21)$$

Nessa equação, o R representa a reflectância difusa absoluta, K é o coeficiente de absorção e S é o coeficiente de espalhamento. A função $F(R)$ é proporcional ao coeficiente de absorção α , assumindo que o espalhamento s se mantém constante na faixa espectral analisada. Os valores de $[F(R)h\nu]^n$ foram plotados versus $h\nu$, e o valor do *band gap* óptico foi determinado estendendo-se linearmente a parte linear da curva até cruzar o eixo de energia.

4.3. A aplicação na Reação de Oxidação de Metanol (MOR)

O compósito também foi avaliado quanto à sua atividade eletrocatalítica para a oxidação de metanol, considerando a presença de platina em sua composição. Os experimentos foram realizados em uma célula de vidro (Pyrex®), também configurada em sistema de três eletrodos, sendo utilizado um disco de carbono vítreo (*glass carbon*) como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contraeletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl (KCl saturado) como referência. O eletrólito empregado foi uma solução de KOH 0,1 mol·L⁻¹ previamente purgada. As análises voltamétricas foram conduzidas no intervalo de 1,0 a 1,8 V Vs Ag/AgCl, enquanto os ensaios de cronoamperometria foram realizados em quatro potenciais distintos: 500, 600, 700 e 800 mV. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato Autolab PGSTAT 302N (Metrohm).

4.4. Caracterizações Físicas

A caracterização de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada em colaboração com a Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), em conjunto com Laboratório de Intensificação de Processos e Catálise (LIPCAT).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1.Caracterizações Físicas

A caracterização morfológica foi realizada com o objetivo de investigar a estrutura e a distribuição dos componentes no compósito $\text{Co}_3\text{O}_4|\text{HCNS}|\text{Pt}$. As imagens obtidas por MET confirmam a formação das esferas ocas do HCNS, evidenciando sua estrutura típica com paredes finas e cavidade interna. Em determinadas regiões, observa-se a presença de nanopartículas dispersas atribuídas ao Co_3O_4 e à Pt, incorporadas ao material nas etapas subsequentes da síntese.

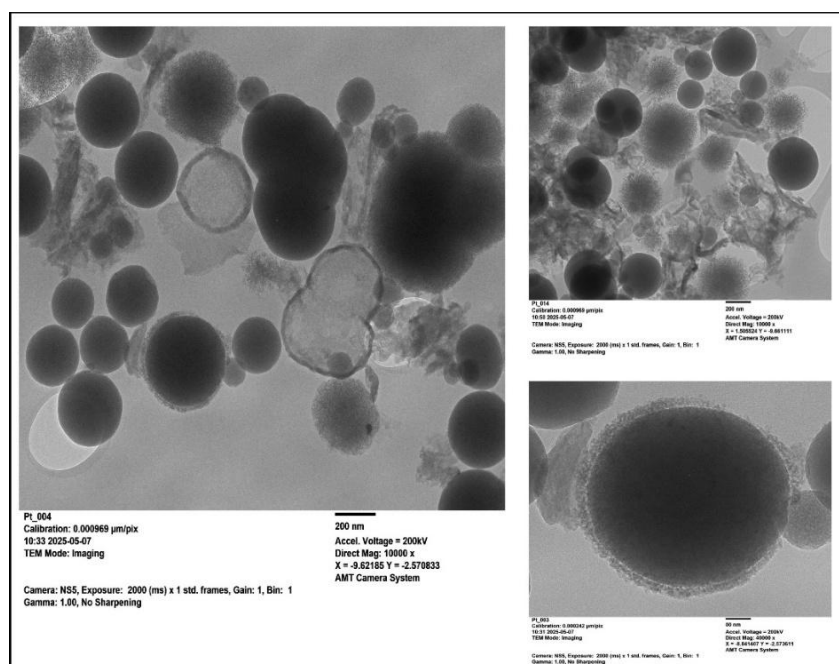


Figura 21: Imagens de MET do compósito $\text{Co}_3\text{O}_4|\text{HCNS}|\text{Pt}$. As micrografias revelam estruturas esféricas ocas características das esferas de nitreto de carbono (HCNS), com regiões de alto contraste atribuídas à deposição de nanopartículas de platina (Pt) e óxido de cobalto (Co_3O_4).

Contudo, observa-se que as nanopartículas metálicas não estão distribuídas de forma homogênea ao longo das esferas, o que pode impactar negativamente a eficiência do catalisador. Além disso, a análise morfológica revela a presença residual de sílica, indicando que o processo de remoção com HF não foi totalmente eficaz. Ainda assim, o compósito demonstrou desempenho catalítico relativamente satisfatório tanto para a reação de HER quanto para a oxidação eletroquímica de metanol, sugerindo que a arquitetura geral do material e a sinergia parcial entre seus constituintes são promissoras para promover atividade funcional (Figura 21).

5.2.Propriedades Ópticas dos Fotoânodos

As propriedades de absorção óptica dos fotoânodos preparados (FTO, FTO|Co₃O₄|Pt|HCNS e FTO|Co₃O₄|HCNS|Pt) foram investigadas por espectroscopias de transmitância e de reflectância difusa no UV–Vis (DRS). Conforme ilustrado na figura 22A o espectro de transmitância óptica do substrato de FTO no intervalo de 200 a 800 nm, exibe alta transmitância na região do visível, ultrapassando 90%, o que confirma sua transparência óptica, característica essencial em aplicações como fotoeletrodos, nas quais a passagem de luz para os materiais ativos depositados é um requisito crítico. A borda de absorção ocorre próxima a 310–330nm, evidenciando que o FTO não absorve significativamente na região visível e pode atuar como camada condutora transparente (TCO).

Na Figura 22B, a estimativa do *band gap* óptico (E_{bg}) do FTO foi obtida pelo método de Tauc, aplicando-se a função $[\alpha h\nu]^{0.5}$, adequada para transições eletrônicas indiretas. A extrapolação linear da região de absorção resultou em um E_{bg} de aproximadamente 4,30 eV, com coeficiente de correlação $R^2 = 0,992$, o que demonstra boa precisão. Contudo, esse valor é superior aos comumente reportados na literatura, que situam o *band gap* do FTO entre 3,5 e 3,8 eV (Sanz-Navarro et al., 2023). O valor elevado reforça sua natureza altamente transparente e estável sob excitação UV–Vis, tornando-o apropriado para aplicações em dispositivos optoeletrônicos, células solares, sensores fotoeletroquímicos e arquiteturas fotocatalíticas.

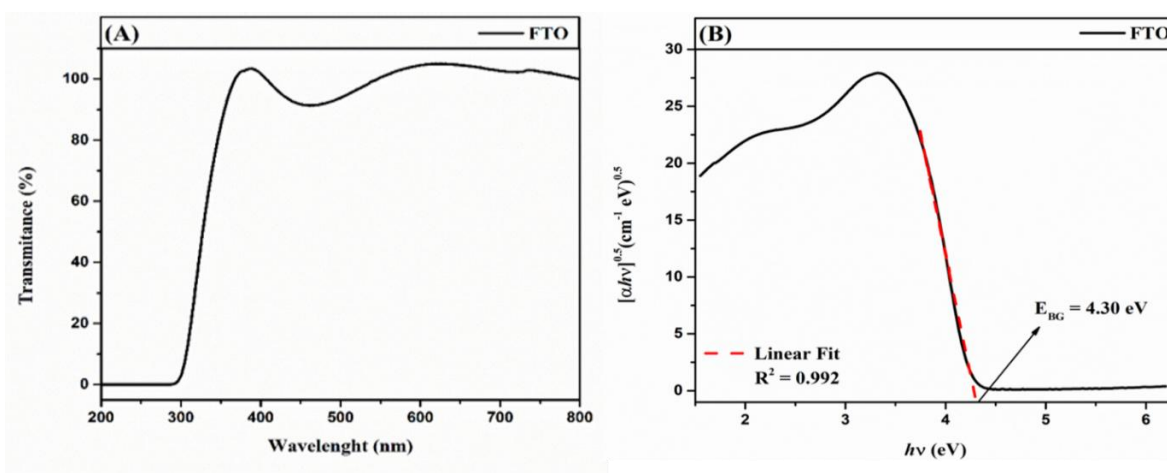


Figura 22: (A) Transmitância do substrato FTO. (B) Curva de Tauc do FTO.

A Figura 23A mostra o espectro de absorção óptica da amostra FTO|Co₃O₄|Pt|HCNS, que apresenta absorção predominante na região do UV e início do visível, com pico acentuado em ~350 nm. Esse comportamento está associado à presença de semicondutores de alto *band gap*, como o Co₃O₄, além de contribuições

do substrato FTO e das HCNS. Na Figura 23B, a análise de Tauc para o compósito revelou um *band gap* de 4,22 eV, indicando um estreitamento em relação ao FTO puro (4,30 eV). Embora a redução seja discreta, sugere uma melhora potencial na resposta fotoeletroquímica, visto que a absorção de radiação mais energética pode favorecer a geração de pares elétron-buraco.

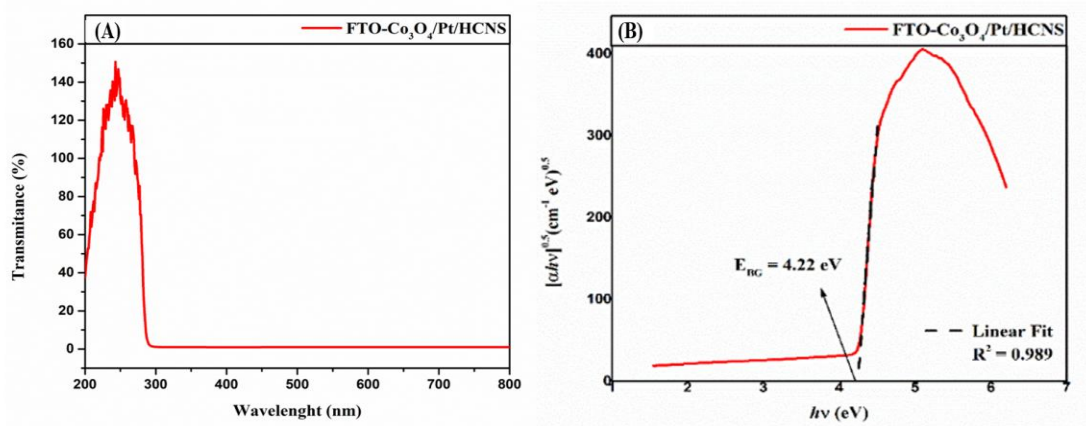


Figura 23: (A) Transmitância do compósito FTO–Co₃O₄|Pt|HCNS. (B) Curva de Tauc do FTO–Co₃O₄|Pt|HCNS.

A Figura 24A-B apresenta o espectro UV–Vis e a análise de Tauc para a amostra FTO|Co₃O₄|HCNS|Pt. O *band gap* óptico estimado foi de 4,17 eV, correspondendo a uma redução de 0,13 eV em relação ao FTO puro e de 0,05 eV em comparação com a amostra FTO|Co₃O₄|Pt|HCNS. Embora essa diminuição esteja relacionada ao comportamento fotossensível do material, sua magnitude relativamente pequena pode decorrer de limitações estruturais, como a distribuição não homogênea das nanopartículas de Co₃O₄ e Pt sobre as HCNS ou da presença residual do molde de SiO₂, utilizado na síntese das esferas ocas. Resíduos de sílica podem atuar como barreiras físicas à condução eletrônica, reduzindo a eficiência da interface e comprometendo a separação de cargas fotoinduzidas (Worrall; Kirkpatrick; Williams, 2002).

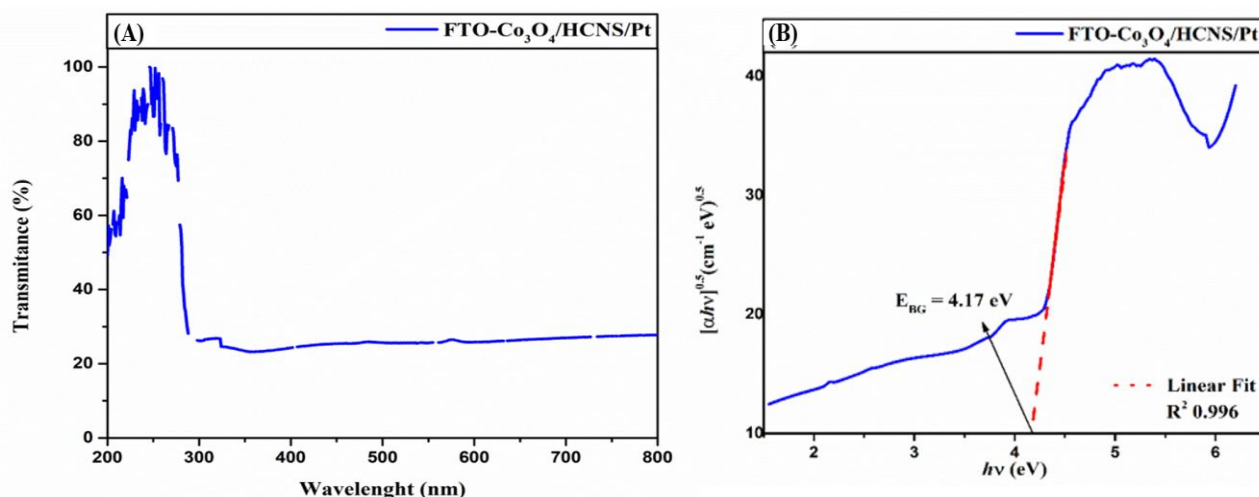


Figura 24: (A) Transmitância do compósito FTO–Co₃O₄|HCNS|Pt. (B) Curva de Tauc do FTO–Co₃O₄|HCNS|Pt.

Esses fatores sugerem que, embora o compósito apresente potencial para melhorar as propriedades optoeletrônicas em comparação ao FTO puro, ajustes na síntese principalmente quanto à dispersão dos componentes ativos e à remoção completa do molde são fundamentais para otimizar o transporte de carga e a formação de heterojunções eficientes.

5.3. Desempenho eletroquímico

A caracterização eletroquímica do eletrodo Co₃O₄|HCNS|Pt depositado sobre FTO foi conduzida por LSV e CA em solução de Na₂SO₄ 0,1 mol·L⁻¹, tanto em condição de escuro quanto sob iluminação contínua. As Figuras 26A–26B apresentam as curvas de LSV obtidas nessas condições, evidenciando uma resposta fotoeletroquímica distinta da usualmente observada para materiais fotoativos, apresentando aumento expressivo na densidade de corrente quando exposto à luz, o que evidencia a contribuição direta da irradiação na ativação da reação de HER. observa-se uma redução consistente da densidade de corrente sob iluminação quando comparada à condição no escuro, evidenciando que a incidência de luz modifica a resposta eletroquímica do eletrodo durante a HER.

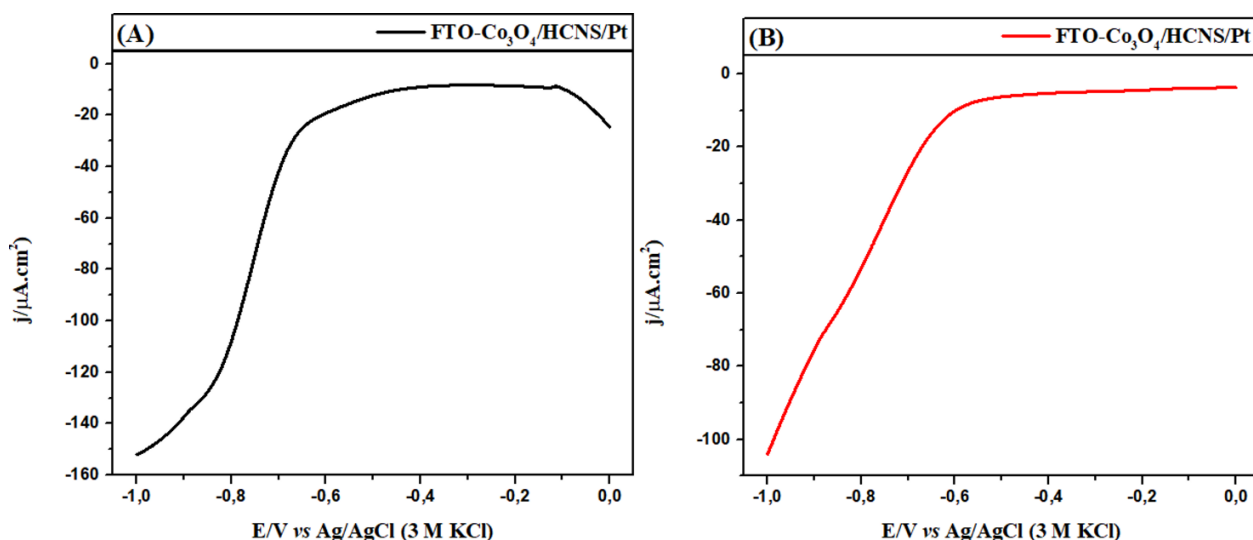


Figura 25: Voltametria linear (LSV) do eletrodo FTO–Co₃O₄/HCNS/Pt em condição de escuro (A) e sob irradiação UV-A (B).

Em condição de escuro (Figura 25A), a amostra apresentou densidade de corrente de $-155 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Sob iluminação (Figura 25B), observou-se uma redução da magnitude da densidade de corrente, atingindo aproximadamente $-110 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, quando comparada à condição de escuro. Esse comportamento indica que, nas condições experimentais avaliadas, a presença de iluminação promove uma modificação na resposta eletroquímica do eletrodo em relação à condição de escuro, sem resultar em incremento da densidade de corrente nas condições investigadas. A sobreposição dos perfis obtidos em escuro e sob iluminação (Figura 26) evidência de forma clara a distinção entre as curvas, revelando uma diferença de densidade de corrente superior a $45 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

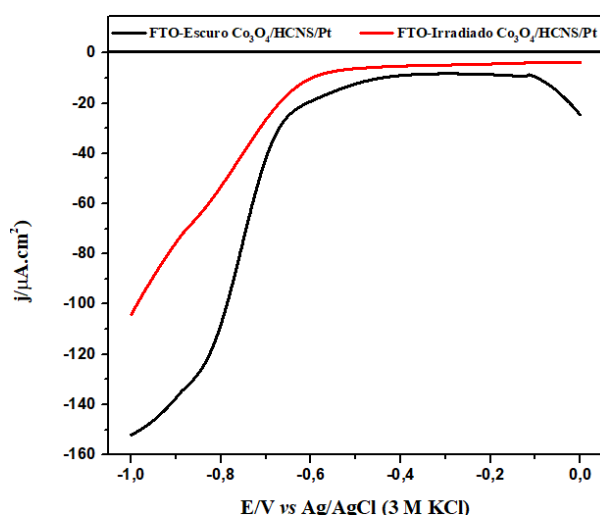


Figura 26: Comparação das curvas de voltametria linear (LSV) do eletrodo FTO–Co₃O₄/HCNS/Pt em condições de escuro e sob irradiação.

Na estrutura proposta, o Co_3O_4 tenderia a atuar como um semicondutor ativo, participando dos processos de oxidação e redução e contribuindo para a resposta eletroquímica do sistema. As esferas de HCNS atuariam como suporte eletricamente condutor, favorecendo a dispersão das fases ativas e o transporte de carga. A Pt, por sua vez, teria a função de fornecer sítios cataliticamente ativos para a HER, promovendo a separação espacial dos portadores de carga e o transporte direcionado de elétrons em direção ao eletrodo (Kurenkova et al., 2023; Wang et al., 2024, 2023).

Dessa forma, a interação sinérgica entre os componentes poderia contribuir para a redução da taxa de recombinação dos portadores de carga e para o aumento da eficiência da interface eletrodo/solução. Contudo, a redução observada na densidade de corrente revela limitações ainda existentes, possivelmente associadas à dispersão não uniforme dos componentes ativos sobre o FTO e à presença de resíduos de sílica provenientes do molde utilizado na síntese das HCNS. Esses fatores podem estar comprometendo a eficiência global do transporte de carga e favorecendo uma separação menos eficiente dos portadores fotogerados.

Nas medidas de cronoamperometria, realizadas sob ciclos sucessivos de iluminação (*on/off*), observou-se um aumento expressivo da densidade de corrente catódica quando a fonte de luz é ligada. Sob iluminação, a densidade de corrente atinge valores da ordem de $-2,93 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, enquanto na ausência de luz a corrente retorna para valores próximos de $-0,13 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, evidenciando a contribuição da irradiação para a intensificação da resposta eletroquímica sob potencial constante (Figura 27).

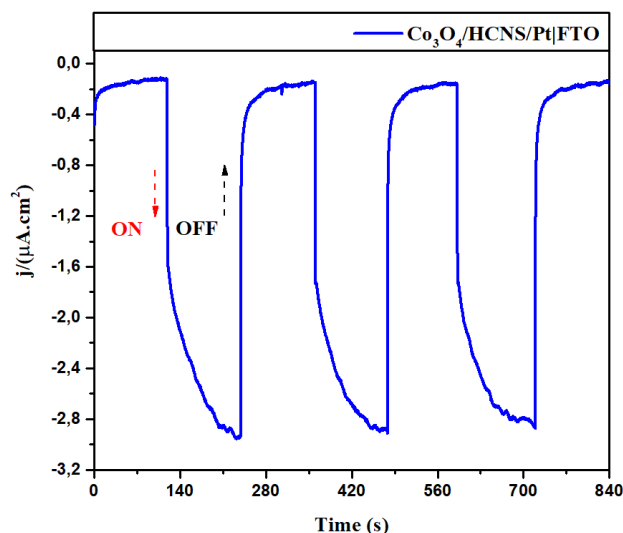


Figura 27: Cronoamperometria do eletrodo $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{HCNS}/\text{Pt}$ depositado sobre FTO, realizada em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, sob aplicação de potencial constante de $+850 \text{ mV}$, com ciclos de iluminação UV-A (on/off).

Embora as curvas de LSV não evidenciem um incremento da densidade de corrente sob iluminação em relação à condição de escuro, a cronoamperometria realizada sob potencial constante revela um comportamento distinto. Nessa condição, observa-se um aumento significativo da densidade de corrente catódica quando a luz é ligada, indicando que o material apresenta potencial para atuação fotoassistida na HER. Esse resultado sugere que, embora a resposta fotoeletroquímica não seja plenamente capturada durante a varredura contínua de potencial, a incidência de luz contribui para a ativação do sistema quando o eletrodo é operado em regime estacionário.

Ainda assim, a discrepância observada entre os resultados de LSV e cronoamperometria indica que desafios permanecem, possivelmente relacionados à dinâmica de transporte de carga, à recombinação de portadores fotoinduzidos e às características interfaciais do composto $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{HCNS}/\text{Pt}$. Dessa forma, os resultados apontam para o potencial do material em aplicações fotoeletroquímicas, ao mesmo tempo em que evidenciam a necessidade de otimização estrutural e interfacial para a obtenção de uma resposta fotoeletroquímica mais consistente sob diferentes regimes de operação.

5.4.Reação de Oxidação de Metanol (MOR)

Os resultados demonstraram que o composto $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{HCNS}/\text{Pt}$ é ativo para a oxidação de metanol em meio alcalino. No voltamograma (Figura 29A), observa-se um aumento da densidade de corrente anódica com adição do metanol (curva vermelha) principalmente a partir de $0,2\text{V}$ vs Ag/AgCl , possivelmente por conta da Pt presente no

material, que é conhecida na literatura por adsorver e oxidar metanol em meio alcalino. O Co_3O_4 também pode estar atuando como cocatalisador, promovendo a formação de espécies que auxiliam na remoção de intermediários que envenenam a superfície da Pt, por exemplo, CO adsorvido (Udachyan et al., 2022).

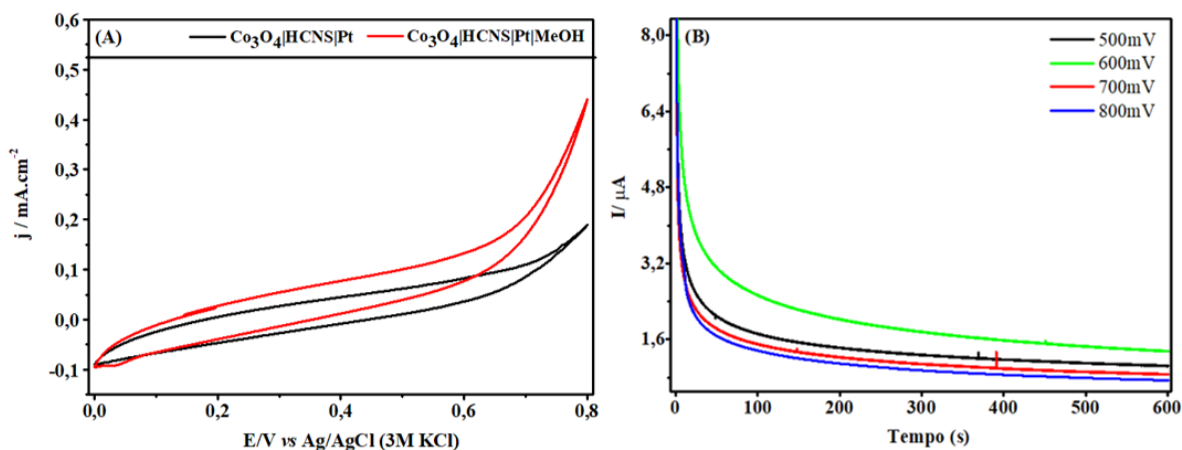


Figura 28: (A) Voltamogramas cíclicos do compósito $\text{Co}_3\text{O}_4|\text{HCNS}|\text{Pt}$ (preto) e após a adição de metanol ($\text{Co}_3\text{O}_4|\text{HCNS}|\text{Pt} + \text{MeOH}$, vermelho). (B) Cronoamperometria em 500, 600, 700 e 800 mV vs. Ag/AgCl, por 600s.

Nas cronoamperometrias (Figura 29B), observa-se que o potencial de 600mV apresentou maior corrente ao longo do tempo, isso sugere que 600mV é o potencial que apresenta maior atividade catalítica para oxidar o metanol sem causar oxidação excessiva na superfície do catalisador. Em potenciais maiores 700mV-800mV, as correntes são mais baixas e isso pode estar associado à formação de espécies oxidadas que reduzem o número de sítios ativos disponíveis, diminuindo a eficiência do catalisador (Yousaf et al., 2025). Contudo, em 500mV, a corrente ainda é intermediária, e isso sugere que esse potencial não ativa de forma eficiente a reação de oxidação de metanol.

6. CONCLUSÕES

As caracterizações morfológicas por MET confirmaram a formação das esferas ocas de nitreto de carbono, evidenciando a presença de paredes finas e cavidade interna, características estruturais típicas das HCNS, além da incorporação parcial de Pt e Co_3O_4 . No entanto, a presença residual de sílica indicou que a etapa de remoção com HF foi incompleta, o que pode representar barreiras à condução eletrônica, conforme discutido na literatura.

Do ponto de vista óptico, os resultados de espectroscopia UV-Vis e análise de Tauc mostraram um estreitamento do *band gap* em relação ao FTO puro, embora ainda limitado pela dispersão não homogênea dos componentes e pela presença de resíduos estruturais. Esses aspectos refletem-se no desempenho fotoeletroquímico do material.

Os ensaios eletroquímicos evidenciaram que a resposta do compósito é fortemente dependente do regime de operação. As curvas de voltametria de varredura linear mostraram que a incidência de luz altera a resposta eletroquímica ao longo da varredura de potencial, resultando em redução da densidade de corrente catódica sob iluminação em comparação à condição de escuro. Esse comportamento indica que, nesse regime, a contribuição da irradiação não se traduz em aumento da densidade de corrente associada à HER.

No que se refere à reação de oxidação de metanol, os resultados demonstraram que o compósito $\text{Co}_3\text{O}_4|\text{HCNS}|\text{Pt}$ apresenta atividade eletrocatalítica relativamente boa em meio alcalino. A voltametria cíclica evidenciou um aumento da densidade de corrente anódica após a adição de metanol, comportamento que pode ser atribuído principalmente à presença de Pt como sítio catalítico ativo, amplamente reconhecida por sua capacidade de adsorver e oxidar metanol. Adicionalmente, o Co_3O_4 pode atuar como cocatalisador, contribuindo para a remoção de intermediários adsorvidos que envenenam a superfície da Pt, como espécies do tipo CO.

De forma geral, os resultados demonstram que a arquitetura $\text{Co}_3\text{O}_4|\text{HCNS}|\text{Pt}$ possui propriedades estruturais e eletrônicas promissoras, capazes de promover tanto a HER quanto a MOR. Entretanto, limitações associadas à rota de síntese, em especial no que se refere à dispersão homogênea dos componentes ativos e à remoção incompleta do molde utilizado na obtenção das esferas ocas, impactaram o desempenho eletroquímico e dificultaram a realização de ensaios em condições mais otimizadas. Nesse sentido, ajustes e otimizações no procedimento de uma nova síntese mostram-se necessários para

aprimorar a organização estrutural do material e permitir uma avaliação mais eficiente de seu desempenho catalítico.

REFERÊNCIAS

- AHMED, Aser Alaa et al. Design and Utilization of a Direct Methanol Fuel Cell. **Membranes**, v. 12, n. 12, p. 1266, dez. 2022.
- ALI, Ali B. M. et al. Principles and performance and types, advantages and disadvantages of fuel cells: A review. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 10, p. 100920, 1 dez. 2024.
- A. MOLINA-GARCÍA, Miguel; V. REES, Neil. Effect of catalyst carbon supports on the oxygen reduction reaction in alkaline media: a comparative study. 4 out. 2016.
- ANANTHARAJ, Sengeni; NODA, Suguru. The importance of carefully choosing vertex potentials in hydrogen underpotential deposition. **Materials Today Energy**, v. 32, p. 101234, 1 mar. 2023.
- BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 3rd ed ed. [S.l.]: Hoboken: John Wiley & Sons, 2023.
- BHUVANENDRAN, Narayanamoorthy et al. A quick guide to the assessment of key electrochemical performance indicators for the oxygen reduction reaction: A comprehensive review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 11, p. 7113–7138, 5 fev. 2022.
- BORUP, Rodney et al. Recent Developments in Catalyst-Related PEM Fuel Cell Durability. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 21, p. 192–200, jun. 2020.
- BOTELHO, G. et al. Experimental and Theoretical Study on the Structure, Optical Properties, and Growth of Metallic Silver Nanostructures in Ag₃ PO₄. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 11, p. 6293–6306, 19 mar. 2015.
- CALDERÓN-CÁRDENAS, Alfredo; PAREDES-SALAZAR, Enrique A.; VARELA, Hamilton. Apparent activation energy in electrochemical multistep reactions: a description via Degrees of Rate Control. 2020.
- CAMPOS-ROLDÁN, C. A. et al. The Hydrogen Evolution Reaction on Nanostructured Molybdenum Disulfide. **Journal of the Mexican Chemical Society**, v. 63, n. 3, p. 28–38, set. 2019.
- CARTAXO, M. et al. Wastewater Electrolysis for Hydrogen Production. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 41, p. 57–80, 2023.
- CHANG, Chih-Chun et al. Specific Cu₂O surfaces for electrocatalytic oxygen reduction reaction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 13, n. 18, p. 13186–13194, 6 maio 2025.
- CHEN, Feng-Yang et al. Stability challenges of electrocatalytic oxygen evolution reaction: From mechanistic understanding to reactor design. **Joule**, v. 5, n. 7, p. 1704–1731, jul. 2021.

CHEN, Shuhao et al. Phosphorus-doped porous carbon with exceptional electrocatalytic performance for oxygen evolution reaction. **Diamond and Related Materials**, v. 148, p. 111373, out. 2024.

CHIANG, Tzu Hsuan; HSU, Jia-Wei. Improved the Methanol Electro-Oxidation and Carbon Monoxide Tolerance for Direct Methanol Fuel Cells Using Strontium Molybdate. **Catalysts**, v. 12, n. 7, p. 676, jul. 2022.

DAS, Bablu Chandra et al. Rietveld refinement analysis and influence of individual phases on the magnetoelectrically coupled $(1-x)\text{BSZT} + x\text{NCZGF}$ multiferroic composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 881, p. 160632, 10 nov. 2021.

DING, Pan et al. Elucidating the Roles of Nafion/Solvent Formulations in Copper-Catalyzed CO_2 Electrolysis. **ACS Catalysis**, v. 13, n. 8, p. 5336–5347, 21 abr. 2023.

ĐUROVIČ, Martin; HNÁT, Jaromír; BOUZEK, Karel. Electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in alkaline and neutral media. A comparative review. **Journal of Power Sources**, v. 493, p. 229708, 1 maio 2021.

GALANTE, Miguel T. et al. Silver Oxide-Based Semiconductors for Solar Fuels Production and Environmental Remediation: a Solid-State Chemistry Approach. **ChemElectroChem**, v. 6, n. 1, p. 87–96, 2 jan. 2019.

GE, Xiaoming et al. Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 8, p. 4643–4667, 7 ago. 2015.

GHILANE, Jalal et al. Facile Electrochemical Characterization of Core/Shell Nanoparticles. Ag Core/ Ag_2O Shell Structures. **Nano Letters**, v. 7, n. 5, p. 1406–1412, 1 maio 2007.

GÓMEZ BECERRA, J.; SALVAREZZA, R.; ARVIA, A. J. Kinetic study of silver (I) oxide layer electroreduction. **Electrochimica Acta**, v. 35, n. 3, p. 595–604, mar. 1990.

HAMANN, Carl H.; HAMNETT, Andrew; VIELSTICH, Wolf. **Electrochemistry**. 2. ed. [S.l.]: Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.

HANSEN, Johannes Novak et al. Is There Anything Better than Pt for HER? **ACS Energy Letters**, v. 6, n. 4, p. 1175–1180, 9 abr. 2021.

HYUN, Jonghyun; KIM, Hee-Tak. Powering the hydrogen future: current status and challenges of anion exchange membrane fuel cells. **Energy & Environmental Science**, v. 16, n. 12, p. 5633–5662, 6 dez. 2023.

JIN, Wei et al. Comparison of the Oxygen Reduction Reaction between NaOH and KOH Solutions on a Pt Electrode: The Electrolyte-Dependent Effect. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 19, p. 6542–6548, 20 maio 2010.

KHAN, Mariam et al. Highly effective bi-functional electrochemical activity of $\text{Ag}_2\text{O-PRO}_2$ / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ electrocatalysts towards OER and ORR. **International Journal of Energy Research**, v. 46, n. 10, p. 14161–14173, ago. 2022.

KHANAM, Salma A. et al. Interfacial Effect-Induced Electrocatalytic Activity of Spinel Cobalt Oxide in Methanol Oxidation Reaction. **ACS Omega**, v. 8, n. 47, p. 44964–44976, 28 nov. 2023.

KIM, HaeKyoung et al. Membrane electrode assembly for passive direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 162, n. 1, p. 497–501, 8 nov. 2006.

KMENT, Štěpán et al. Single Atom Catalysts Based on Earth-Abundant Metals for Energy-Related Applications. **Chemical Reviews**, v. 124, n. 21, p. 11767–11847, 13 nov. 2024.

KULKARNI, Ambarish et al. Understanding Catalytic Activity Trends in the Oxygen Reduction Reaction. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 5, p. 2302–2312, 14 mar. 2018.

KURENKOVA, Anna Yu et al. Influence of Pt Oxidation State on the Activity and Selectivity of g-C₃N₄-Based Photocatalysts in H₂ Evolution Reaction. **Applied Sciences**, v. 13, n. 21, 25 out. 2023.

LI, Shilong et al. Selective oxygen reduction reaction: mechanism understanding, catalyst design and practical application. **Chemical Science**, v. 15, n. 29, p. 11188–11228, 06 2024a.

LI, Shilong et al. Selective oxygen reduction reaction: mechanism understanding, catalyst design and practical application. **Chemical Science**, v. 15, n. 29, p. 11188–11228, 2024b.

LINGE, Jonas Mart et al. Oxygen reduction on electrodeposited silver catalysts in alkaline solution. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 22, n. 1, p. 81–89, 1 jan. 2018.

LIU, Hengqi et al. Recent advances in noble-metal-free bifunctional oxygen electrode catalysts. **Energy Advances**, v. 4, n. 1, p. 55–83, 2025.

LIU, Jin et al. Understanding the Pathway Switch of the Oxygen Reduction Reaction from Single- to Double-/Triple-Atom Catalysts: A Dual Channel for Electron Acceptance–Backdonation. **JACS Au**, v. 3, n. 11, p. 3031–3044, 27 nov. 2023.

MA, Liang et al. Enhanced visible light photocatalytic activity of octopod Ag₃PO₄ microcrystals with high index crystal faces. **RSC Advances**, v. 14, n. 8, p. 5400–5405, 7 fev. 2024.

MAGETO, Teddy et al. Progress, challenges, and prospects with electrocatalyst (From transition metal oxides to dual-atom catalysts) for oxygen reduction reaction. **Molecular Catalysis**, v. 562, p. 114196, 1 jun. 2024.

MANZO, Danny et al. Fuel cell technology review: Types, economy, applications, and vehicle-to-grid scheme. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 75, p. 104229, 1 mar. 2025.

MARTÍNEZ-HINCAPIÉ, Ricardo et al. The determination of the electrochemically active surface area and its effects on the electrocatalytic properties of structured nickel electrodes produced by additive manufacturing. **Electrochimica Acta**, v. 476, p. 143663, 1 fev. 2024.

MINELLI, Simone et al. AEMFC Exploiting a Pd/CeO₂-Based Anode Compared to Classic PEMFC via LCA Analysis. **Hydrogen**, v. 2, n. 3, p. 246–261, set. 2021.

NSANZIMANA, Jean Marie Vianney et al. Engineering Bifunctional Catalytic Microenvironments for Durable and High-Energy-Density Metal–Air Batteries. **Nano-Micro Letters**, v. 17, n. 1, p. 294, 13 jun. 2025.

OKONKWO, Paul C. Proton Exchange Membrane Fuel Cell Catalyst Layer Degradation Mechanisms: A Succinct Review. **Catalysts**, v. 15, n. 1, p. 97, jan. 2025.

PALANIYANDY, Nithyadharseni et al. An overview of recent advances in Pt and Pd-based materials: From design strategies to reaction mechanisms. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 146, p. 213–237, 25 jun. 2025.

PARK, Jun-Woo; SEO, Jeongsuk. Ultrafine TaO_x/CB Oxygen Reduction Electrocatalyst Operating in Both Acidic and Alkaline Media. **Catalysts**, v. 12, n. 1, p. 35, jan. 2022.

PAYATTIKUL, Laksamee et al. Recent Advances and Synergistic Effects of Non-Precious Carbon-Based Nanomaterials as ORR Electrocatalysts: A Review. **Molecules**, v. 28, n. 23, p. 7751, jan. 2023.

PEERA, Shaik Gouse et al. Effect of N-Doped Carbon on the Morphology and Oxygen Reduction Reaction (ORR) Activity of a Xerogel-Derived Mn(II)O Electrocatalyst. **Catalysts**, v. 14, n. 11, p. 792, nov. 2024.

PÉREZ, Yohan Gerardo Cuellar; SANTAELLA, José Ricardo Bermúdez; SUSA, Daniel Andrey Herrea. Hidrógeno verde revisión del estado del arte de las tecnologías de generación para la descarbonización del sector energético. **Ingeniería y Competitividad**, v. 26, n. 3, p. e-30114190, 26 ago. 2024.

QASEM, Naef A. A.; ABDULRAHMAN, Gubran A. Q. A Recent Comprehensive Review of Fuel Cells: History, Types, and Applications. **International Journal of Energy Research**, v. 2024, n. 1, p. 7271748, 2024.

QIN, Yong et al. Ag₃PO₄ electrocatalyst for oxygen reduction reaction: enhancement from positive charge. **RSC Advances**, v. 8, n. 10, p. 5382–5387, 31 jan. 2018.

RAMPF, Alexander et al. A Comparative Study of the Oxygen Reduction Reaction on Pt and Ag in Alkaline Media. **ChemElectroChem**, v. 12, n. 3, p. e202400563, 2025a.

RAMPF, Alexander et al. A Comparative Study of the Oxygen Reduction Reaction on Pt and Ag in Alkaline Media. **ChemElectroChem**, v. 12, n. 3, p. e202400563, fev. 2025b.

SANZ-NAVARRO, Carlos Federico et al. Electrochemical stability and corrosion mechanism of fluorine-doped tin oxide film under cathodic polarization in near neutral electrolyte. **Thin Solid Films**, v. 768, p. 139697, 1 mar. 2023.

SONG, Kun-Ting et al. Influence of Alkali Metal Cations on the Oxygen Reduction Activity of Pt₅Y and Pt₅Gd Alloys. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 128, n. 12, p. 4969–4977, 28 mar. 2024.

SPORTELLI, Giuseppe et al. Photoelectrocatalysis for Hydrogen Evolution Ventures into the World of Organic Synthesis. **Global Challenges**, v. 8, n. 6, p. 2400012, 2024.

STRMCNIK, D. et al. The role of non-covalent interactions in electrocatalytic fuel-cell reactions on platinum. **Nature Chemistry**, v. 1, n. 6, p. 466–472, set. 2009.

TURTAYEVA, Zarina et al. The Influence of Ink Formulation and Preparation on the Performance of Proton-Exchange Membrane Fuel Cell. **Energies**, v. 16, n. 22, 9 nov. 2023.

UDACHYAN, Iranna et al. Electrocatalytic and Photoelectrocatalytic Methanol Oxidation by Cobalt Carbonate. **ACS Applied Energy Materials**, v. 5, n. 10, p. 12261–12271, 24 out. 2022.

WANG, Juan et al. Quantitative kinetic analysis on oxygen reduction reaction: A perspective. **Nano Materials Science**, v. 3, n. 3, p. 313–318, 1 set. 2021.

WANG, Peijia et al. Rational Construction of Pt Incorporated Co₃O₄ as High-Performance Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction. **Nanomaterials**, v. 14, n. 11, p. 898, 21 maio 2024.

WANG, Qian et al. Recent Advances in g-C₃N₄-Based Materials and Their Application in Energy and Environmental Sustainability. **Molecules**, v. 28, n. 1, p. 432, 3 jan. 2023.

WANG, Qing et al. Unveiling the Pitfalls of Comparing Oxygen Reduction Reaction Kinetic Data for Pd-Based Electrocatalysts without the Experimental Conditions of the Current–Potential Curves. **ACS Energy Letters**, v. 7, n. 3, p. 952–957, 11 mar. 2022.

WATANABE, Eriko; USHIYAMA, Hiroshi; YAMASHITA, Koichi. Theoretical studies on the mechanism for the oxygen reduction reaction on clean and O-substituted Ta₃N₅(100) surfaces. 2012.

WORRALL, David R.; KIRKPATRICK, Iain; WILLIAMS, Sian L. Controlling factors in electron and energy transfer reactions on silica gel surfaces. **Photochemical & Photobiological Sciences: Official Journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology**, v. 1, n. 11, p. 896–901, nov. 2002.

YANO, Hiroshi; IWASAKI, Kouta. Size-Dependence of the Electrochemical Activity of Platinum Particles in the 1 to 2 Nanometer Range. **Surfaces**, v. 7, n. 3, p. 472–481, 1 jul. 2024.

YOUSAF, Ammar Bin et al. Strategies to mitigate the challenges in methanol oxidation reaction with contemporary platinum-based electrocatalysts. **Journal of Power Sources**, v. 653, p. 237686, 15 out. 2025.

YU, Chunmu et al. Ag₃PO₄-based photocatalysts and their application in organic-polluted wastewater treatment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 13, p. 18423–18439, 1 mar. 2022.

YUDA, Afdhal; KUMAR, Anand. A review of g-C₃N₄ based catalysts for direct methanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 5, p. 3371–3395, jan. 2022.

ZHAN, Feng et al. Recent advances on support materials for enhanced Pt-based catalysts: applications in oxygen reduction reactions for electrochemical energy storage. **Journal of Materials Science**, v. 60, n. 5, p. 2199–2223, 1 fev. 2025.

ZHANG, Canhui et al. Single-atom catalysis for oxygen reduction, what's next? **Next Materials**, v. 6, p. 100464, jan. 2025a.

ZHANG, Hong et al. Enhanced metal-support interaction of nitrogen-doped carbon supported Pt nanoparticles with high activity for electrocatalytic oxygen reduction reaction. **Carbon Neutrality**, v. 4, n. 1, p. 10, 27 mar. 2025b.

ZHAO, Liangdong; JIANG, Yankun. Sustainable Anodes for Direct Methanol Fuel Cells: Advancing Beyond Platinum Scarcity with Low-Pt Alloys and Non-Pt Systems. **Sustainability**, v. 17, n. 11, p. 5086, jan. 2025.

ZHENG, Dandan; CAO, Xu-Ning; WANG, Xinchun. Precise Formation of a Hollow Carbon Nitride Structure with a Janus Surface To Promote Water Splitting by Photoredox Catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 38, p. 11512–11516, 2016.

ZHONG, Xiankang et al. Limiting Current Density of Oxygen Reduction under Ultrathin Electrolyte Layers: From the Micrometer Range to Monolayers. **ChemElectroChem**, v. 8, n. 4, p. 712–718, 2021.

ZUCCANTE, Giovanni et al. Oxygen reduction reaction platinum group metal-free electrocatalysts derived from spent coffee grounds. **Electrochimica Acta**, v. 492, p. 144353, jul. 2024.

ZUCCANTE, Giovanni et al. Elucidating oxygen reduction reaction over the full-pH range: a synthesis-active sites-performance trilogy of Fe–Nx–Cs. **Materials for Renewable and Sustainable Energy**, v. 14, n. 3, p. 58, 3 out. 2025.

APÊNDICE A – TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS UTILIZADAS

Este apêndice apresenta a descrição conceitual das principais técnicas eletroquímicas empregadas neste trabalho, com o objetivo de complementar a compreensão dos procedimentos experimentais sem comprometer a fluidez do texto principal.

A.1 Voltametria Cíclica (CV)

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica na qual o potencial do eletrodo de trabalho é varrido ciclicamente entre dois valores definidos, enquanto a corrente resultante é registrada em função do potencial. Essa técnica permite investigar processos redox, fenômenos de adsorção e dessorção e a formação de óxidos superficiais (Bard,; Faulkner, 2023; Hamann; Hamnett; Vielstich, 2007).

A.2 Voltametria de Varredura Linear (LSV)

A voltametria de varredura linear consiste na varredura do potencial em uma única direção e é amplamente utilizada para a avaliação da cinética de reações eletroquímicas e determinação de sobrepotenciais (Bard,; Faulkner, 2023).

A.3 Cronoamperometria (CA)

A cronoamperometria é uma técnica na qual o potencial do eletrodo é mantido constante enquanto a corrente é monitorada ao longo do tempo, sendo empregada para avaliação da estabilidade da corrente (Hamann; Hamnett; Vielstich, 2007).

A.4 Área Eletroquimicamente Ativa (ECSA)

A ECSA corresponde à fração da superfície do eletrodo que participa efetivamente de processos eletroquímicos. Diferentemente da área geométrica, a ECSA reflete apenas os sítios eletroquimicamente acessíveis, sendo um parâmetro fundamental para a avaliação do desempenho catalítico (Bard,; Faulkner, 2023; Martínez-Hincapié et al., 2024).