



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E
TERRITÓRIO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E
SUSTENTABILIDADE**

**TINTAS CATALÍTICAS À BASE DE PtCo/C MODIFICADAS COM LÍQUIDOS
IÔNICOS TEA-PS.BF₄ ou C₁₆ML.CF₃SO₃ PARA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO
OXIGÊNIO**

CAROLINE ESPINOLA CÁCERES

Foz do Iguaçu

2025



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E
TERRITÓRIO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E
SUSTENTABILIDADE**

**TINTAS CATALÍTICAS À BASE DE PtCo/C MODIFICADAS COM LÍQUIDOS IÔNICOS
TEA-PS.BF₄ ou C₁₆MI.CF₃SO₃ PARA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO OXIGÊNIO**

CAROLINE ESPINOLA CÁCERES

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade do Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade.

Área de concentração: Energia e Sustentabilidade
Orientadora: Profa. Dra. Márcia Regina Becker

Foz do Iguaçu

2025

Catálogo elaborado pelo Setor de Tratamento da Informação
Catálogo de Publicação na Fonte. UNILA - BIBLIOTECA LATINO-AMERICANA - CENTRAL

E77

Espinola Cáceres, Caroline.

Tintas catalíticas à base de PtCo/C modificadas com líquidos iônicos TEA-PS.BF4 ou C16MI.CF3SO3 para reação de redução do oxigênio / Caroline Espinola Cáceres. - Foz do Iguaçu, 2025.
59 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território, Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade. Foz do Iguaçu - PR, 2025.

Orientadora: Marcia Regina Becker.


1. Células à combustível - PEMFC. 2. Eletroquímica - Eletrocatalisadores. 3. Liga platina-cobalto. 4. Oxigênio - Reação de oxidação-redução. 5. Íons - Líquidos. 6. Catálise - Eficiência eletrocatalítica. I. Becker, Marcia Regina. II. Título.

CDU 544.6

TINTAS CATALÍTICAS À BASE DE PtCo/C MODIFICADAS COM LÍQUIDOS IÔNICOS TEA-PS.BF₄ ou C₁₆MI.CF₃SO₃ PARA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO OXIGÊNIO


Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade do Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **MARCIA REGINA BECKER**
Data: 10/10/2025 11:25:23-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Orientadora: Profa. Dra. Márcia Regina Becker

UNILA

Documento assinado digitalmente
 **FERNANDA TROMBETTA DA SILVA**
Data: 16/10/2025 21:35:27 0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Profa. Dra. Fernanda Trombetta

FURG

Documento assinado digitalmente
 **DOUGLAS FELIPE GALVAO**
Data: 01/11/2025 14:05:19-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Douglas Felipe Galvão

UNILA

Documento assinado digitalmente
 **JOSE RICARDO CEZAR SALGADO**
Data: 04/11/2025 12:47:06-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. José Ricardo Cezar Salgado

UNILA

Foz do Iguaçu, 03 de abril de 2025.

CACERES, Caroline Espinola. TINTAS CATALÍTICAS À BASE DE PtCo/C MODIFICADAS COM LÍQUIDOS IÔNICOS TEA-PS.BF₄ OU C₁₆MI.CF₃SO₃ PARA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO OXIGÊNIO. 03 de abril de 2025. f. 56. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu/PR.

RESUMO

As células a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFCs) emergiram como uma promissora fonte de energia limpa devido à sua alta eficiência e baixas emissões. O desempenho dessas células é fortemente influenciado pela eficácia dos catalisadores, como a platina, utilizados nos eletrodos. Entretanto a platina possui limitações relacionadas ao custo e a cinética de redução do oxigênio no cátodo, o que diminui sua eficiência. Como estratégia para melhorar a atividade catalítica pode-se ligar a platina à metais de transição, como por exemplo, o cobalto (Co), pois a combinação de Pt-Co proporciona sítios ativos adicionais para reações químicas, beneficiando a atividade catalítica na superfície do eletrodo. Outro método de melhoria se dá com a utilização de líquidos iônicos, pois oferecem vantagens notáveis em eletrocatalisadores, o que proporciona uma alta condutividade iônica, estabilidade térmica e química, ampla faixa de potenciais e solubilidade de gases. O objetivo deste estudo é sintetizar o eletrocatalisador de liga platina-cobalto em matriz de carbono (PtCo/C) e verificar a atividade catalítica para reação de redução do oxigênio (RRO) de diferentes tintas precursoras que possam ser usadas na interface da camada catalítica e da membrana eletrolítica da célula a combustível, utilizando Nafion ou PBI como agente ligante, e com e sem a presença de líquidos iônicos. Primeiramente foi realizada a síntese do catalisador pelo método de redução com boroidreto de sódio e seguida por sua caracterização física por difratometria de raios-x, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica e espectroscopia de absorção atômica. Para os estudos eletroquímicos foram preparadas tintas catalíticas, a fim de avaliar a eficiência eletrocatalítica para reação de redução do oxigênio (RRO), por meio das técnicas de voltametria cíclica e voltametria de varredura linear. Os líquidos iônicos utilizados na preparação das tintas foram o C₁₆MI.CF₃SO₃ e o TEA-PS.BF₄. A utilização de líquido iônico em concentrações de 10% e 15% apresentaram baixa atividade catalítica, já em concentrações menores de 1% e 2% apresentaram maiores atividade catalítica, especificamente a tinta com presença de Nafion e 1% de TEA-PS.BF₄, o que demonstrando aumento de 41% na EASA em comparação ao PtCo/C também com Nafion. Já para RRO obteve-se como resultado que as tintas contendo PtCo/C com Nafion, PtCo/C + 1% de TEA-PS.BF₄ e PtCo/C + 1% C₁₆MI.CF₃SO₃ com Nafion apresentam a rota de redução de 4 elétrons, com redução direta a H₂O. Esses resultados indicam que em concentrações altas o líquido iônico pode cobrir os sítios ativos catalíticos disponíveis para as reações eletroquímicas e resultar na diminuição da eficiência, tanto para EASA, quanto para RRO.

Palavras-chave: PEMFC; eletrocatalisadores; platina-cobalto; redução do oxigênio; líquidos iônicos; eficiência eletrocatalítica.

CACERES, Caroline Espinola. TINTAS CATALÍTICAS A BASE DE PtCo/C MODIFICADAS CON LÍQUIDOS IÓNICOS TEA-PS.BF₄ O C₁₆MI.CF₃SO₃ PARA LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DEL OXÍGENO. 04 de abr de 2025. f. 56. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu/PR.

RESUMEN

Las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFCs) han emergido como una fuente prometedora de energía limpia debido a su alta eficiencia y bajas emisiones. El rendimiento de estas celdas está fuertemente influenciado por la eficacia de los catalizadores, como el platino, utilizados en los electrodos. Sin embargo, el platino presenta limitaciones relacionadas con su alto costo y la cinética lenta de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en el cátodo, lo que disminuye su eficiencia. Una estrategia para mejorar la actividad catalítica consiste en alejar el platino con metales de transición, como el cobalto (Co), ya que la combinación Pt-Co proporciona sitios activos adicionales para las reacciones químicas, mejorando así la actividad catalítica en la superficie del electrodo. Otro enfoque de mejora es el uso de líquidos iónicos, los cuales ofrecen ventajas notables en electrocatalizadores, proporcionando alta conductividad iónica, estabilidad térmica y química, una amplia ventana electroquímica y solubilidad de gases. El objetivo de este estudio es sintetizar un electrocatalizador de aleación de platino-cobalto soportado en carbono (PtCo/C) y verificar su actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno (ORR), utilizando diferentes tintas precursoras que puedan ser aplicadas en la interfaz entre la capa catalítica y la membrana electrolítica de la celda de combustible. Se emplearon Nafion o PBI como agentes aglutinantes, con y sin la presencia de líquidos iónicos. La síntesis del catalizador se realizó mediante el método de reducción con borohidruro de sodio y posteriormente se caracterizó físicamente por difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopía de absorción atómica (AAS). Para la evaluación electroquímica, se prepararon tintas catalíticas que fueron analizadas mediante voltametría cíclica y voltametría de barrido lineal, a fin de evaluar la eficiencia catalítica frente a la ORR. Los líquidos iónicos utilizados en la preparación de las tintas fueron C₁₆MI.CF₃SO₃ y TEA-PS.BF₄. El uso de líquidos iónicos en concentraciones del 10% y 15% presentó baja actividad catalítica, mientras que en concentraciones menores del 1% y 2% se observó una mayor actividad catalítica, destacando la tinta con Nafion y 1% de TEA-PS.BF₄, que mostró un aumento del 41% en el área electroquímicamente activa (EASA) en comparación con PtCo/C también con Nafion. En cuanto a la ORR, se obtuvo como resultado que las tintas que contenían PtCo/C con Nafion, PtCo/C + 1% de TEA-PS.BF₄ y PtCo/C + 1% de C₁₆MI.CF₃SO₃ con Nafion siguieron una ruta de reducción de cuatro electrones, con una reducción directa a H₂O. Estos resultados indican que a altas concentraciones, el líquido iónico puede cubrir los sitios activos catalíticos disponibles para las reacciones electroquímicas, lo que lleva a una disminución en la eficiencia tanto en EASA como en ORR.

Palabras clave: PEMFC; electrocatalizadores; platino-cobalto; reducción del oxígeno; líquidos iónicos; eficiencia electrocatalítica.

CACERES, Caroline Espinola. CATALYTIC INKS BASED ON PtCo/C MODIFIED WITH IONIC LIQUID TEA-PS.BF₄ OR C₁₆MI.CF₃SO₃ FOR THE OXYGEN REDUCTION REACTION. 03 de abr de 2025. f. 56. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu/PR.

ABSTRACT

Proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) have emerged as a promising clean energy source due to their high efficiency and low emissions. The performance of these cells is strongly influenced by the effectiveness of the catalysts, such as platinum, used in the electrodes. However, platinum has limitations related to its high cost and the slow oxygen reduction reaction (ORR) kinetics at the cathode, which reduces overall efficiency. One strategy to enhance catalytic activity involves alloying platinum with transition metals, such as cobalt (Co), since the combination of Pt-Co provides additional active sites for chemical reactions, thus improving catalytic activity on the electrode surface. Another approach is the use of ionic liquids, which offer remarkable advantages in electrocatalysts, providing high ionic conductivity, thermal and chemical stability, a wide electrochemical window, and gas solubility. The aim of this study is to synthesize a platinum-cobalt alloy electrocatalyst supported on carbon (PtCo/C) and evaluate its catalytic activity for the oxygen reduction reaction (ORR) using different catalyst inks that can be applied at the interface between the catalyst layer and the electrolyte membrane of fuel cells. Nafion or PBI was used as a binder, with and without the addition of ionic liquids. The catalyst was first synthesized using the sodium borohydride reduction method and then physically characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), and atomic absorption spectroscopy (AAS). For electrochemical evaluation, catalytic inks were prepared and assessed for ORR activity using cyclic voltammetry and linear sweep voltammetry techniques. The ionic liquids used in ink preparation were C₁₆MI.CF₃SO₃ and TEA-PS.BF₄. The use of ionic liquids at concentrations of 10% and 15% showed low catalytic activity, while lower concentrations of 1% and 2% resulted in higher catalytic activity, particularly the ink containing Nafion and 1% TEA-PS.BF₄, which demonstrated a 41% increase in electrochemically active surface area (EASA) compared to PtCo/C with Nafion. As for ORR, inks containing PtCo/C with Nafion, PtCo/C + 1% TEA-PS.BF₄, and PtCo/C + 1% C₁₆MI.CF₃SO₃ with Nafion exhibited the four-electron reduction pathway, with direct reduction to H₂O. These results indicate that at high concentrations, the ionic liquid may cover the catalytic active sites available for electrochemical reactions, leading to decreased efficiency in both EASA and ORR.

Keywords: PEMFC; electrocatalysts; platinum-cobalt; oxygen reduction; ionic liquids; electrocatalytic efficiency.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura de uma PEMFC	16
Figura 2 – Tipos de células a combustível, suas principais vantagens e desvantagens	17
Figura 3 – Ilustração do conjunto membrana eletrodo	19
Figura 4 – Modelos de adsorção da molécula de oxigênio	21
Figura 5 – Estrutura da Nafion	22
Figura 6 – Estrutura do PBI	23
Figura 7 – Estrutura do TEA-PS.BF ₄	24
Figura 8 – Estrutura do líquido iônico trifluorometanosulfonato de 1-hexadecil-3-metilimidazólio	24
Figura 9 – Ativação do Carbon Black	26
Figura 10 – Solução final sob aquecimento e agitação	27
Figura 11 – Catalisador sintetizado	27
Figura 12 – Síntese do precursor TEA-PS	28
Figura 13 – Precursor preparado TEA-PS	28
Figura 14 – Processo de preparação do LI	29
Figura 15 – Curva de calibração do Co obtida por AAS	30
Figura 16 – Esquemático da preparação das TPCCs com LI	33
Figura 17 – Resultado FTIR do LI TEA-PS.BF ₄ e seu precursor TEA-PS	35
Figura 18 – TGA do catalisador PtCo/C	36
Figura 19 – Micrografias do PtCo/C obtidas em amplitude de 500x	37
Figura 20 – MEV dos catalisadores misturados com LI (a) 10% TEA-PS.BF ₄ / PtCo/C, (b) 15% TEA-PS.BF ₄ / PtCo/C, (c) 10% C16MI.CF3SO ₃ / PtCo/C e (d) 15% C16MI.CF3SO ₃ / PtCo/	38
Figura 21 – MEV dos catalisadores misturados com LI (a) 1% TEA-PS.BF ₄ / PtCo/C, (b) 2% TEA-PS.BF ₄ / PtCo/C, (c) 1% C16MI.CF3SO ₃ / PtCo/C e (d) 2% C16MI.CF3SO ₃ / PtCo/C	39
Figura 22 – Espectro de energia dispersiva PtCo/C	40
Figura 23 – Difratoograma do catalisador PtCo/C comparado com Pt/C	40
Figura 24 – Difratoograma dos catalisadores com diferentes concentrações dos LI	42
Figura 25 – Difratoograma dos catalisadores misturados com LI	42
Figura 26 – Voltamogramas das TPCCs com Nafion e PBI	43
Figura 27 – Voltamogramas para as TPCCs com 10% e 15% de LI e Nafion	44
Figura 28 – Voltamogramas para as TPCCs com 10% e 15% de LI e PBI	45
Figura 29 – Voltamogramas para as TPCCs com 1% e 2% de LI e Nafion	46
Figura 30 – Voltamogramas para as TPCCs com 1% e 2% de LI e PBI	47

LISTA DE SIGLAS

AFC	Célula a Combustível Alcalina (do inglês <i>Alcaline Fuel Cell</i>)
AAS	Espectroscopia de Absorção Atômica
CaC	Célula a Combustível
Co	Cobalto
CO ₂	Dióxido de Carbono
CO	Monóxido de Carbono
C ₁₆ MI.CF ₃ SO ₃	Trifluorometanosulfonato de 1-hexadecil-3-metilimidazólio
DRX	Difração de Raios-X
EASA	Área Superficial Eletroativa (do inglês <i>Electrochemical Active Surface Area</i>)
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
H ₂ O	Água
H ₂	Hidrogênio
HER	Reação de desprendimento do Hidrogênio (do inglês <i>Hydrogen Evolution Reaction</i>)
ITSOFC	Célula a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária (do inglês <i>Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell</i>)
LI	Líquido Iônico
MCFC	Célula a Combustível de Carbonato Fundido (do inglês <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>)
MEA	Conjunto Membrana-Eletrodo (do inglês <i>Membrane Electrode Assembly</i>)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
O ₂	Oxigênio
PAFC	Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (do inglês <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>)
PEMFC	Célula a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons (do inglês <i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>)
pSOFC	Célula a Combustível de Óxido Sólido Planar (do inglês <i>Planar Solid Oxide Fuel Cell</i>)
Pt	Platina
PBI	Poli (benzimidazol)
RRO	Reação de Redução do Oxigênio
SOFC	Célula a Combustível de Óxido Sólido (do inglês <i>Solid Oxide Fuel Cell</i>)
TGA	Análise Termogravimétrica
tSOFC	Célula a Combustível de Óxido Sólido Tubular (do inglês <i>Tubular Solid Oxide Fuel Cell</i>)
TEA-PS.BF ₄	Tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico
TPCC	Tinta Precursora da Camada Catalítica
VC	Voltametria Cíclica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	14
2.1.1 Tipos de Células a Combustível	16
2.1.1.1 Células a combustível do tipo membrana trocadora de prótons	17
2.2 ELETRODOS	18
2.3 REAÇÃO DE REDUÇÃO DO OXIGÊNIO	19
2.4 CATALISADORES DE LIGA PLATINA-COBALTO	21
2.5 ELEMENTO LIGANTE	22
2.5.1 Nafion	22
2.5.2 Poli(benzimidazol)	23
2.6 LÍQUIDOS IÔNICOS	23
2.6.1 Tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico (TEA-PS.BF ₄)	24
2.6.2 Trifluorometanosulfonato de 1-hexadecil-3-metilimidazólio (C ₁₆ MI.CF ₃ SO ₃)	24
2.7 TINTAS PRECURSORAS DA CAMADA CATALÍTICA (TPCC)	25
3 OBJETIVOS	27
3.1 OBJETIVO GERAL	27
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
4 METODOLOGIA	28
4.1 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR PLATINA-COBALTO SUPOSTADO EM CARBONO	28
4.2 SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO TEA-PS.BF ₄	30
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO SINTETIZADO	32
4.3.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	32
4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	32
4.4 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR	33
4.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	33
4.4.2 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)	33
4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	34
4.4.4 Difração de Raios-X (DRX)	34
4.4.5 Caracterização Eletroquímica	35
4.4.6 Preparação das tintas precursoras da camada catalítica (TPCC)	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO TEA-PS.BF ₄	39
5.1.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	40
5.1.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	40
5.2 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR PT/CO/C	41
5.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	42
5.2.2 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)	43
5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	44
5.2.4 Difração de Raios-X (DRX)	45
5.2.5 Ensaios Eletroquímicos	46
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	54
REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com as mudanças climáticas e o esgotamento dos recursos naturais impulsiona a busca por soluções energéticas sustentáveis. Dentre as tecnologias emergentes no setor de energia, as células a combustível (CaC), que são dispositivos alimentados por hidrogênio e oxigênio, que convertem diretamente a energia química de um combustível em eletricidade com alta eficiência e baixas emissões de gases do efeito estufa, oferecendo uma solução estratégica para a redução das emissões de gases de efeito estufa e a substituição de fontes energéticas baseadas em combustíveis fósseis (Kim et al., 2024). Quando se utiliza hidrogênio verde, a conversão em energia elétrica resulta apenas na produção de água e calor como subprodutos (Huang et al., 2022). O hidrogênio verde está emergindo como uma solução promissora na transição para fontes de energia renováveis, desempenhando um papel crucial no combate às mudanças climáticas (Lara; Richter, 2023). Produzido a partir de energias limpas, como solar e eólica, o hidrogênio não emite gases de efeito estufa durante sua utilização, sendo um recurso estratégico para redução das emissões globais de carbono, alinhando-se aos objetivos do Acordo de Paris e aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) (Portal de Educação Ambiental, 2024).

Um dos principais gargalos para comercialização em larga escala das células a combustível está na reação de redução do oxigênio (RRO) que ocorre no cátodo da célula a combustível e apresenta uma cinética lenta, o que reduz sua eficiência e limita o processo (Sgarbi et al., 2021). A platina é amplamente utilizada como catalisador para essa reação, devido à sua alta atividade catalítica e estabilidade em ambientes ácidos. Contudo, o seu elevado custo e a escassez desse metal são fatores que limitam sua aplicação em larga escala (Liu et al., 2022). Para contornar essas limitações, uma alternativa é desenvolver ligas metálicas (Pt-Metal) com o objetivo de aprimorar a atividade catalítica e reduzir a quantidade de platina necessária (Chaisubanan, 2017).

A liga platina-cobalto (Pt-Co) apresenta vantagens em termos de eficiência e custos, como alteração da estrutura eletrônica da platina, modificando sua interação com os intermediários da RRO. O cobalto diminui a energia de adsorção de oxigênio e suas espécies derivadas, o que facilita a liberação dos produtos da reação da superfície catalítica e, assim, aumentando a eficiência do processo. Além disso, a liga platina-cobalto promove um encurtamento da distância interatômica entre os átomos de platina, o que melhora a estabilidade da liga e sua resistência à sinterização, fenômeno que ocorre sob altas temperaturas e podem diminuir o desempenho dos catalisadores (Chen et al., 2022).

A camada catalítica (CL) é composta das nanopartículas de Pt ou da liga de PtCo depositadas em suportes de carbono e ionômeros perfluorados ou outro polímero. As moléculas de

oxigênio se difundem através dos poros na CL e se dissolvem no ionômero. As moléculas de oxigênio dissolvidas permeiam os ionômeros e reagem com prótons e elétrons na superfície de Pt para produzir água. Para atingir as metas de desempenho na CaC, a CL precisa exibir três propriedades principais: alta atividade de massa para a reação de redução de oxigênio (RRO), alta difusividade de oxigênio e excelente interação com a membrana polimérica (Jonnouchi et al., 2021).

Líquidos iônicos (LIs) são sais com temperatura de fusão abaixo de 100 °C, estabilidade química e térmica, ampla janela eletroquímica e resistência à evaporação na CaC (Morawska; Wardak, 2024). Os LIs podem ser usados em tintas catalíticas favorecendo o aumento da atividade da ORR e na melhoria da estabilidade dos catalisadores, que é devido à formação de camadas com alta permeabilidade ao oxigênio, canais para transferência de íons hidrogênio e prevenção de oxidação. Além disso, o enfraquecimento da ligação do intermediário HO* também contribui para a maior eficiência da reação (Kim et al., 2024).

As CaCs podem apresentar um melhor desempenho através da otimização da formulação da tinta catalítica (Murugaiah; Shahgaldi, 2024), como ligas platina-cobalto que são uma alternativa para aumentar a atividade catalítica para RRO, reduzir o consumo de platina e melhorar a durabilidade das células a combustível (Chen et al., 2022). Em vista disso o objeto de estudo deste trabalho é estudar a reação de redução do oxigênio com tintas catalíticas de PtCo/C modificadas com líquidos iônicos.

Pois através do avanço dessas tecnologias, será possível não apenas promover uma transição energética mais sustentável, mas também garantir o cumprimento dos ODS, criando um futuro mais limpo e inovador para o setor energético global (Silveira; Oliveira, 2021).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), estabelecidos pela Organização das Nações Unidas (ONU), visam a promoção do uso de energias limpas e acessíveis, como uma estratégia central para mitigar o impacto ambiental e garantir o desenvolvimento econômico e social sustentável. Três ODS se destacam de forma direta neste trabalho: o ODS 7, que visa garantir energia acessível, confiável e sustentável para todos; o ODS 9, que promove a inovação tecnológica e o desenvolvimento de infraestrutura resiliente; e o ODS 13, que trata da ação urgente contra a mudança global do clima (Portal de Educação Ambiental, 2024; Nações Unidas Brasil, 2025).

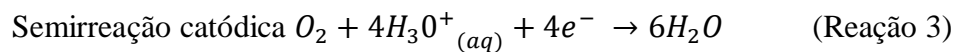
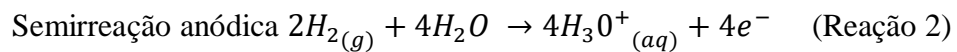
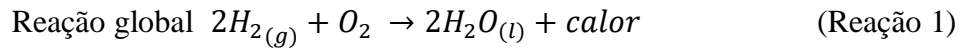
O uso de tecnologias que favoreçam a geração de energia de forma limpa e eficiente, como as células a combustível alimentadas por hidrogênio, está diretamente alinhado com essas metas, oferecendo uma alternativa sustentável para a redução das emissões de gases de efeito estufa e a substituição de fontes energéticas baseadas em combustíveis fósseis (Silveira; Oliveira, 2021). A sustentabilidade de seu uso depende diretamente da forma como ele é produzido. Existem diferentes métodos de produção de hidrogênio, classificados principalmente como hidrogênio cinza, azul e verde. O hidrogênio cinza, o mais comumente produzido, é obtido pela reforma a vapor de gás natural, um processo que emite grandes quantidades de dióxido de carbono (CO₂). Já o hidrogênio azul é produzido de forma semelhante, mas com a captura e armazenamento de carbono, mitigando parcialmente o impacto ambiental. O hidrogênio verde, por outro lado, é obtido pela eletrólise da água, utilizando fontes renováveis de energia, como a solar e a eólica, sendo a opção mais sustentável, embora ainda enfrente desafios econômicos para sua produção em larga escala (Lara; Richter, 2023).

A utilização de hidrogênio em células a combustível (CaCs), especialmente nas de membrana de troca de prótons (do inglês *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* - PEMFC), oferece inúmeras vantagens, mas também enfrenta alguns desafios, como custo elevado, disponibilidade da platina, envenenamento por monóxido de carbono (CO) no ânodo, cinética lenta da RRO no cátodo, entre outros, o que compromete a eficiência da célula (Zagoraiou et al., 2020).

2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

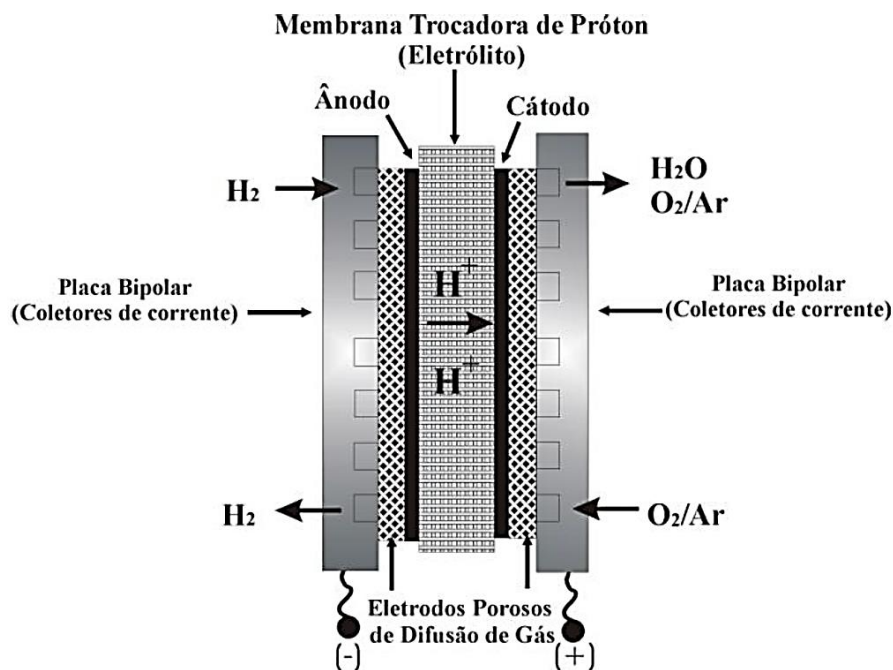
As células a combustível, em sua forma primordial funcionam com o princípio de baterias ou pilhas químicas de operação contínua, devido à utilização constante de seus reagentes. Possui capacidade de converter energia química diretamente em energia elétrica e térmica (Reação 1). Essa conversão ocorre por meio de duas semirreações eletroquímicas em eletrodos de difusão de gás, que são separados por um eletrólito, ocorrendo a oxidação de um combustível no ânodo (Reação

2) e a redução de um oxidante no cátodo (Reação 3), as principais semirreações são apresentadas abaixo (Silva, 2014):



O combustível mais utilizado é o hidrogênio no ânodo e o oxigênio/ar como comburente no cátodo, através da membrana polimérica ocorre a passagem de íons H^+ e a formação de água no cátodo, através disso ocorre a produção de calor e a liberação de elétrons nessa célula, gerando trabalho elétrico (Silva, 2014) conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura de uma PEMFC



Fonte: Silva (2014).

Os princípios eletroquímicos que determinam o desempenho de uma célula a combustível têm origem tanto na termodinâmica quanto na cinética. Os parâmetros termodinâmicos estão relacionados às reações que ocorrem na interface entre o eletrodo e o eletrólito, enquanto os parâmetros cinéticos envolvem a transferência de carga e a distribuição dos gases reagentes através da camada difusora de gás até o catalisador (Silva, 2014).

2.1.1 Tipos de Células a Combustível

Existem vários tipos de células a combustíveis que são convencionalmente classificadas de acordo com o eletrólito utilizado, conforme observados na Figura 2.

Figura 2 – Tipos de células a combustível, suas principais vantagens e desvantagens.

Tipo	Eletrólito	Espécie Transportada	Temperatura de Operação (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações	Eficiência (%)
AFC	KOH concentrado	OH ⁻	60-90	Alta eficiência (83%)	Sensível a CO ₂ , remoção da água, Gases ultrapuros, sem reforma.	Espaçonaves, Aplicações militares	> 80
PAFC	Ácido Fosfórico 90-100% (H ₃ PO ₄)	H ₃ O ⁺	160-200	Maior desenvolvimento tecnológico.	Vida útil limitada pela corrosão, Controle da porosidade do eletrodo e, Sensibilidade a CO (>2%)	Unidades estacionárias (100kW a alguns MW), Cogeração eletricidade/calor	40 - 50
MCFC	Misturas de Carbonatos fundidos (CO ₃ ²⁻)	CO ₃ ²⁻	650-700	Tolerância a CO/CO ₂ Eletrodos à base de Ni, Reforma interna, alta eficiência terórica	Corrosão do cátodo, Interface trifásica de difícil controle	Unidades estacionárias(100 kW a 1 MW), Cogeração de eletricidade/calor	> 60
PEMFC	Polímero condutor de prótons Nafion®	H ⁺	80-90	Alta densidade de potência, Operação flexível, Mobilidade	Custo da membrana, Contaminação do catalisador com CO	Veículos, Espaçonaves e Unidades estacionárias	45 - 50
SOFC / (pSOFC e tSOFC)	Zircônia estabilizada (ZrO ₂ /Y ₂ O ₃)	O ²⁻	800-1000	Alta eficiência (cinética favorável). Reforma interna	Problemas de materiais; Expansão térmica	Unidades estacionárias (10kW a 1 MW), Cogeração de eletricidade/calor.	> 60
ITSOFC	Céria / Gadolínia	O ²⁻	600-800	Alta eficiência (cinética favorável). Reforma interna	Problemas de materiais; Expansão térmica	Unidades estacionárias(10kW a 1 MW), Cogeração de eletricidade/calor.	> 60

Fonte: Vargas (2006).

A célula a combustível alcalina (do inglês *Alcaline Fuel Cell* - AFC), que utiliza como eletrólito uma solução alcalina de KOH tem como vantagem alta eficiência, opera entre 60-90 °C e possui como desvantagens a sensibilidade a CO₂, a dificuldade de remoção de água e necessita de gases ultrapuros como combustível, sua aplicação se dá especialmente em espaçonaves. As células de ácido fosfórico (do inglês *Phosphoric Acid Fuel Cell* - PAFC) usa ácido fosfórico como eletrólito, opera entre 160-200 °C, possui maior desenvolvimento tecnológico dentre todas, porém possui vida útil limitada pela corrosão, dificuldade de controle da precisão da porosidade do eletrodo e suscetível a sensibilidade na presença de concentrações acima de 2% de CO₂, possui eficiência de 40-50 %. As

células a combustível de membrana trocadora de prótons (do inglês *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* - PEMFC) utiliza uma membrana polimérica sólida condutora de prótons, operam entre 80-90 °C, suas vantagens são alta densidade de potência, operação flexível e mobilidade, já suas desvantagens são custo da membrana (Nafion) e contaminação do catalisador com CO (monóxido de carbono), possui eficiência de 45-60 %. As células a combustível de carbonato fundido (do inglês *Molten Carbonate Fuel Cell* - MCFC) que utiliza carbonato de potássio ou de lítio, operam entre 650-700 °C, como vantagens destacam-se a tolerância a CO e CO₂, possibilidade de utilização de combustíveis não puros, pois passam por reforma interna e utilização de eletrodos de níquel, possui desvantagem por conta da corrosão do cátodo e interface trifásica de difícil controle, podem ser aplicados em unidades estacionárias (100 kW a 1MW) e utilizada como cogenerador de eletricidade e calor com eficiência superior a 60% (Ribeiro et al., 2022).

As células a combustível de óxido sólido (do inglês *Solid Oxide Fuel Cell* - SOFC) que usa membrana cerâmica como eletrólito, sendo dividida em célula a combustível de óxido sólido planar (do inglês *Planar Solid Oxide Fuel Cell* - pSOFC), célula a combustível de óxido sólido tubular (do inglês *Tubular Solid Oxide Fuel Cell* - tSOFC) com temperatura de operação de 800-1000 C, possui vantagens de alta eficiência por conta da cinética favorável e reforma interna, como desvantagens possui problemas de materiais e expansão térmica, com aplicações em unidades estacionárias e cogeração de eletricidade e calor, com eficiência superior a 60%, já as células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (do inglês *Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell* – ITSOFC) são semelhantes as descritas anteriormente, a diferença se dá no eletrólito utilizado, neste caso de céria/gadolinia e na temperatura de operação 600-800 °C (Ribeiro et al., 2022).

As células unitárias devem ser conectadas em série para produzir voltagens adequadas para utilização em larga escala. Quando conectadas são denominadas *stack*, ou empilhamento. Um componente comumente chamado de interconector ou separador bipolar conecta o ânodo de uma célula ao cátodo da célula seguinte dentro do *stack*. As células a combustível podem ser configuradas em série, paralelo e em série e paralelos juntos, ou em unidades simples, dependendo da aplicação (Ribeiro et al., 2022).

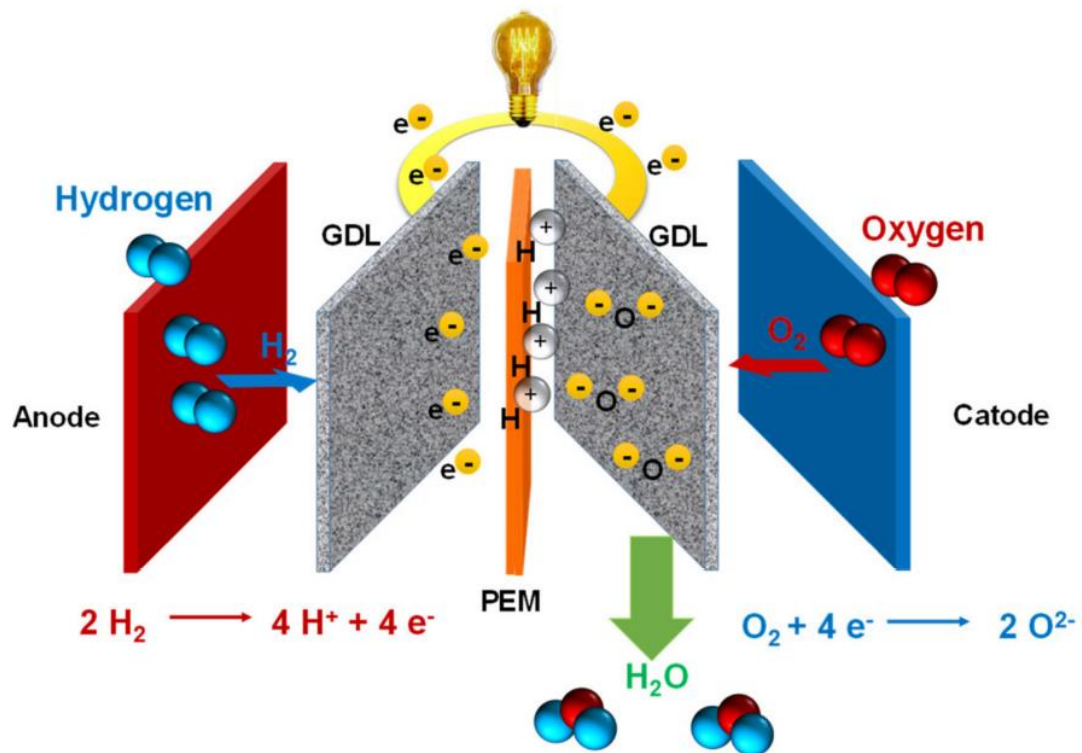
2.1.1.1 Célula a combustível do tipo membrana trocadora de prótons

As células a combustível do tipo membrana trocadora de prótons (PEMFC) são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente energia química em energia elétrica, possuem inúmeras vantagens sobre as fontes convencionais, como alta eficiência de conversão de energia e saída de energia, design simples, baixo ruído e praticamente sem poluição ao meio ambiente na

operação da célula, o que a torna uma tecnologia atraente para aplicação estacionária e para aplicações em mobilidade (Guha et al., 2007).

Uma PEMFC, Figura 3, é composta por um conjunto membrana-eletródo (do inglês *Membrane Electrode Assembly* - MEA); duas placas bipolares e duas juntas de Teflon para assegurar a vedação (Telles-Cruz et al., 2021).

Figura 3 – Ilustração dos componentes de uma PEMFC



Fonte: (Telles-Cruz et al., 2021).

O conjunto MEA é a parte mais importante da célula a combustível, o qual é composto por eletrocatalisadores, separados por um eletrólito sólido com espessura entre 10 e 200 micrômetros, usualmente é utilizada a membrana Nafion (Telles-Cruz et al., 2021).

As placas bipolares, as quais separam os eletrodos, devem garantir a condutividade eletrônica, permitir a distribuição dos reagentes para os sítios catalíticos dos eletrodos e evacuação dos produtos das reações e prover gerenciamento térmico dentro da célula pela eliminação do excesso de calor. As placas geralmente são fabricadas com grafite usinado não poroso ou placas metálicas resistentes à corrosão, com canais de distribuição dos reagentes gravados (Telles-Cruz et al., 2021).

2.2 ELETRODOS

As reações eletroquímicas em células a combustível do tipo PEM são significativamente aceleradas pela presença de eletrocatalisadores, especialmente na reação de redução do oxigênio (RRO), que ocorre no cátodo. Entre os diversos metais preciosos testados como eletrodos, a platina destaca-se por sua alta atividade catalítica na redução de oxigênio. No entanto, o avanço na eficiência desse dispositivo está diretamente relacionado à redução de custos e à dependência de platina. A diminuição de custos pode ser alcançada pela deposição de partículas finas de platina em suportes de alta área superficial, o que otimiza sua utilização, reduzindo a quantidade necessária para uma atividade catalítica satisfatória (Guha et al., 2007).

Embora a platina seja o metal com maior atividade catalítica tanto na oxidação do hidrogênio no ânodo quanto na RRO no cátodo, seu alto custo e baixa disponibilidade representam obstáculos. Além disso, a platina é suscetível ao envenenamento por monóxido de carbono (CO), presente no gás hidrogênio proveniente da reforma vapor do gás natural, devido à forte adsorção do CO nos sítios catalíticos da Pt (Silva, 2014).

Uma estratégia promissora para superar essas limitações é o uso de ligas de platina com metais de transição, como o cobalto. Essas ligas podem modificar a estrutura eletrônica da platina melhorando a atividade catalítica, além de reduzir o envenenamento por CO e o custo dos eletrocatalisadores (Zagoraoui; Shroti, Daletou, 2020). Os efeitos de redução na distância interatômica Pt-Pt e o mecanismo bifuncional das ligas de Pt-M explicam o aumento da eficiência, conforme demonstrado em estudos recentes. O *carbon black* também tem sido utilizado como suporte para essas ligas, melhorando ainda mais a performance catalítica, pois oferecem alta área superficial ativada e potencialmente mais sítios ativos para deposição catalítica (Guha et al., 2007).

Assim, a pesquisa contínua na otimização das ligas de platina com metais de transição, especialmente para reação de redução do oxigênio, é essencial para a viabilização de células a combustível mais acessíveis e eficientes.

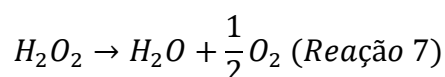
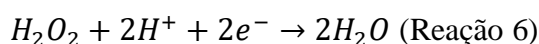
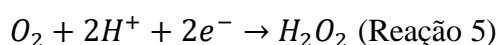
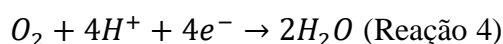
2.3 REAÇÃO DE REDUÇÃO DO OXIGÊNIO

No cátodo da célula a combustível, a reação de redução do oxigênio (RRO) ocorre por dois mecanismos principais, que se diferenciam pela quantidade de elétrons envolvidos. Inicialmente, há a adsorção da molécula de oxigênio na superfície do catalisador. Esse processo de adsorção nas nanopartículas catalíticas segue os modelos de Griffith, Pauling e Ponte, conforme discutido por (Silva, 2014).

O mecanismo direto da RRO ocorre em meio ácido e envolve a transferência de quatro elétrons, enquanto o mecanismo indireto envolve a adsorção inicial do oxigênio e sua redução

através de três reações elementares. Em ambos os casos, o subproduto final da reação no cátodo é a formação de água (Silva, 2014).

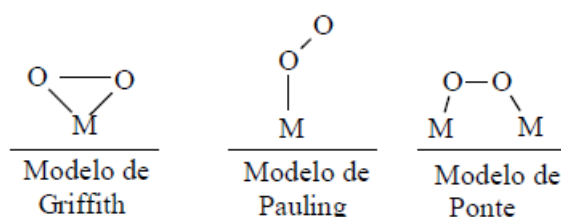
O mecanismo da RRO pode ocorrer em duas rotas distintas em meio ácido. A primeira envolve a redução direta a H₂O, com a transferência de 4 mols de elétrons (Reação 4). A segunda ocorre por meio da formação intermediária de H₂O₂, com a transferência de 2 mols de elétrons (Reação 5), que depois pode ser reduzido eletroquimicamente a H₂O (Reação 6) ou se decompor quimicamente em H₂O e O₂ (Reação 7) (Pereira Junior, 2024).



A rota preferencial é a que envolve 4 elétrons, visto que a formação do intermediário H₂O₂ pode acarretar diversas desvantagens interligadas, entre elas, como a diminuição da eficiência da RRO, uma vez que o H₂O₂ compete com o O₂ como agente oxidante, que interfere nas reações eletroquímicas, a degradação dos eletrocatalisadores, resultando na perda da atividade catalítica e no comprometimento do desempenho da célula; a contaminação dos eletrodos, promovendo alterações em suas superfícies; a degradação da membrana devido à geração de espécies radiculares, como o radical hidroxila (OH), formado a partir do H₂O₂ e a redução do potencial da célula, impactando negativamente a conversão de energia (Sethuraman et al., 2008).

Os modelos de Griffith e Ponte são aplicáveis à semirreação de redução que ocorre pelo mecanismo direto, com quatro elétrons. Já o modelo de Pauling é mais adequado para descrever a adsorção da molécula de O₂ e o mecanismo de redução indireto. O tipo de adsorção e a eficiência da reação são influenciados por fatores como o impedimento estérico entre o oxigênio e o sítio ativo do catalisador, bem como o espaçamento entre esses sítios, possíveis de observar na Figura 4 (Silva, 2014).

Figura 4 – Modelos de adsorção da molécula de oxigênio



Fonte: Silva (2014).

A adsorção do oxigênio é crucial para favorecer a RRO, e a atividade catalítica depende diretamente das espécies adsorvidas e das propriedades do catalisador. A baixa densidade de corrente de troca para a RRO em platina ($0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) em comparação à reação de oxidação do hidrogênio ($800 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) torna a redução do oxigênio a etapa limitante no desempenho da célula a combustível H_2/O_2 . A cinética lenta da RRO é o maior desafio para a eficiência das células PEMFCs, motivando pesquisas em novos catalisadores que sejam mais ativos, estáveis e de menor custo do que a platina (Silva, 2014).

Algumas ligas de platina com metais de transição suportadas em carbono (Pt-M/C) já foram estudadas para RRO em células a combustível, em Mukerjee e Srinivasan (1993) investigaram a RRO em ligas binárias de Pt-Ni, Pt-Cr e Pt-Co como eletrocatalisadores em PEMFC, e observaram que a melhoria na atividade catalítica da platina está associada ao encurtamento da distância interatômica Pt-Pt nas ligas, em comparação com a Pt pura.

2.4 CATALISADORES DE LIGA PLATINA-COBALTO

A liga de platina-cobalto é um eletrocatalisador promissor, pois ao ligar platina à metais de transição, como o cobalto resulta em aumento na atividade catalítica para RRO. Essa melhora ocorre pela alteração da estrutura eletrônica da platina, pois é formada uma nova, resultando em uma diminuição da distância Pt-Pt, que favorece adsorção das moléculas de oxigênio, o que otimiza a interação entre a superfície do catalisador e os intermediários na reação de redução do oxigênio (RRO) (Vinayan et al., 2012). Além disso, foi observado que a liga Pt-Co apresenta tolerância ao envenenamento por monóxido de carbono, comparado à platina pura (Bayat et al., 2023), comuns em ambientes operacionais de células a combustível.

Choi et al. (2012) analisaram diversas proporções de Pt-Co e verificaram que a proporção 3:1 entre platina e cobalto apresenta melhor desempenho entre outras proporções. Nessa proporção, a quantidade de platina é suficiente para garantir a atividade catalítica necessária, enquanto o cobalto contribui para uma cinética de reação mais rápida, facilitando a transferência de elétrons. Sendo assim, neste trabalho será sintetizado catalisadores nessa proporção, para verificar se há melhora significativa em relação ao eletrocatalisador de platina suportado em carbono.

2.5 ELEMENTO LIGANTE

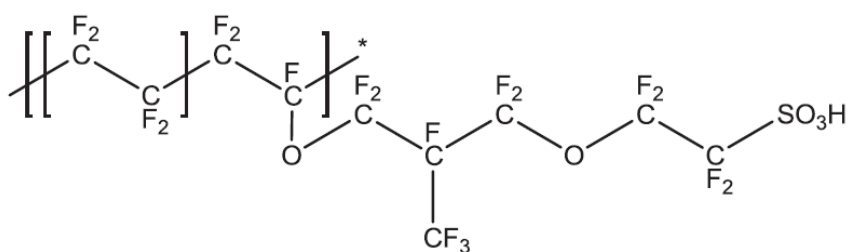
Agentes ligantes do tipo ionômeros ou não, são elementos utilizados para promover o contato interfacial dos eletrodos na membrana, do conjunto MEA, o ionômero auxilia facilitando o transporte de prótons e a conexão desses elementos é crucial para o transporte de gás e prótons (Jayawickrama et al., 2021). O ionômero deve ser uma camada suficientemente porosa para a remoção de águas residuais e transporte dos gases reagentes, e deve ser capaz de se integrar bem com o GDL, bem como a membrana, permitindo baixa resistência interfacial (Chandan et al., 2013).

2.5.1 Nafion

A Nafion é um polímero utilizado como ionômero em eletrodos de células a combustível devido a suas propriedades, pois atua como condutor, estendendo a condução de prótons da membrana PEM até a superfície dos catalisadores, ele também é um aglutinante, pois proporciona uma estrutura tridimensional à camada catalítica, com canais de gás abundantes e certa estabilidade mecânica e atua como agente hidrofílico, retendo a umidade dentro da camada catalítica (Xu; Scott, 2010).

É um polímero que possui tanto domínios hidrofílicos quanto hidrofóbicos. Sua cadeia principal, composta de uma estrutura semelhante ao politetrafluoretileno (PTFE ou Teflon), apresenta uma organização parcialmente cristalina, responsável por sua estabilidade morfológica. Ligadas à cadeia principal, encontram-se cadeias laterais de perfluoréter, terminadas em grupos ácido sulfônico (Perles, 2008), conforme Figura 5.

Figura 5 – Estrutura da Nafion



Fonte: Chandan et al. (2013).

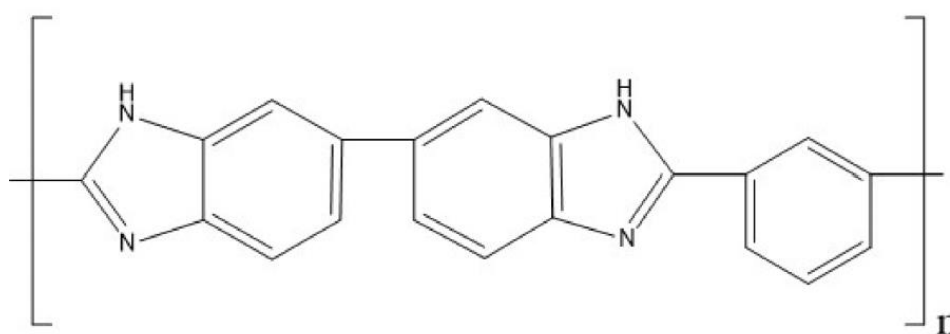
A Nafion possui excelente estabilidade e preenche quase todos os requisitos, porém sofre desidratação se utilizado em altas temperaturas, acima de 70 °C (Chandan et al., 2013), além de

apresentar um elevado custo, o que dificulta sua utilização, sendo assim outras alternativas de polímero como agentes ligantes são pesquisadas, como por exemplo o polímero poli(benzimidazol).

2.5.2 Poli(benzimidazol)

O poli (benzimidazol) (PBI) é um polímero que apresenta ser estável em testes de durabilidade de células a combustível e em condições ácidas e alcalinas (Jayawickrama, 2021). O PBI é um termoplástico amorfo, quimicamente básico e com transição vítrea de 425-436 °C. Ele faz parte de uma família de plástico de engenharia com grupos benzimidazol como parte da unidade de repetição em sua estrutura. O polímero pode ser totalmente ou parcialmente aromático, com as características superiores a outros polímeros, quando consideradas as propriedades termo-mecânicas (AILI et al., 2020). Um dos tipos de PBI amplamente estudado é o poli-(2,2'-m-fenileno-5,5'-bibenzimidazol), conhecido como m-PBI (meta-PBI) e sua estrutura pode ser vista na Figura 6. O PBI pode ser utilizado como ligante nos eletrocatalisadores, utilizando as mesmas técnicas de preparação que aquelas da Nafion, quando utilizado em altas temperaturas não sofre com o problema de desidratação, como ocorre com a Nafion (Chandan et al., 2013).

Figura 6 - Estrutura do poli-(2,2'-m-fenileno-5,5'-bibenzimidazol).



Fonte: Galvão et al. (2024).

2.6 LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos (LIs) são sais que permanecem no estado líquido à temperatura ambiente, formados por cátions e ânions fracamente coordenados, o que impede a formação de um retículo cristalino, resultando em materiais com ponto de fusão baixos (inferiores a 100 °C) (Morawka; Wardak, 2024). Essa característica facilita seu uso em diversas aplicações,

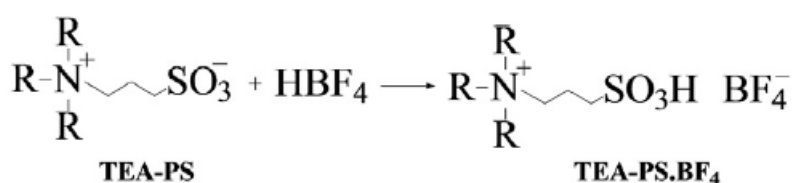
incluindo síntese de catalisadores, agentes aglutinantes em eletrodos, eletrólitos e membranas protônicas (Opallo; Lesniewski, 2011).

As principais propriedades dos LIs, como elevada estabilidade térmica e química, condutividade iônica, não inflamabilidade e ampla janela eletroquímica, tornam esses compostos altamente atraentes para células a combustível (Morawka; Wardak, 2024). Devido à sua pressão de vapor extremamente baixa, esses compostos proporcionam maior estabilidade mecânica aos agentes aglutinantes que o compõe os eletrodos, além de reduzir o sobrepotencial e aumentar a densidade de corrente, melhorando o desempenho geral do dispositivo (Silva, 2014; Opallo, Lesniewski, 2011).

2.6.1 Tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico (TEA-PS.BF₄)

O tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico (TEA-PS.BF₄), Figura 7, é um líquido iônico, zwitteriônicos, que geralmente é empregado como eletrólito na eletrólise da água, onde apresenta excelentes características, pois opera com alta eficiência na reação de evolução do hidrogênio (do inglês *Hydrogen Evolution Reaction* - HER) (Fiegenbaum et al., 2013).

Figura 7– Estrutura do TEA-PS e do TEA-PS.BF₄



Fonte: Fiegenbaum et al., 2013.

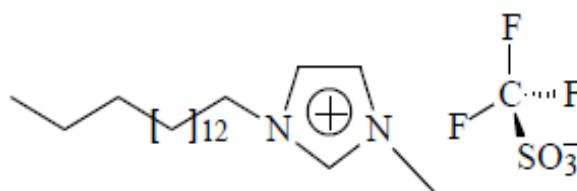
Até o momento não há trabalhos publicados que utilizem o líquido iônico TEA-PS.BF₄ em eletrodos para PEMFC. Usualmente esse LI tem sido empregado como eletrólito em processos de eletrólise da água para produção de hidrogênio, em Fiegenbaum et al. (2013) a utilização de soluções aquosas de TEA-PS.BF₄ apresentaram densidades de corrente elevadas e eficiências entre 93% e 99% na produção de hidrogênio por eletrólise da água. Já em Lima et al. (2017) observou uma melhora no desempenho catalítico com a utilização deste LI, como eletrólito para reação de evolução do hidrogênio.

Embora a aplicação direta do TEA-PS.BF₄ em eletrodos de PEMFC ainda não tenha sido amplamente estudada, suas características promissoras como eletrólito e modificador de membranas indicam um potencial significativo para pesquisas em eletrodos.

2.6.2 Trifluorometanosulfonato de 1-hexadecil-3-metilimidazólio (C₁₆MI.CF₃SO₃)

O líquido iônico trifluorometanosulfonato de 1-hexadecil-3-metilimidazólio (C₁₆MI.CF₃SO₃), ilustrado na Figura 8, apresenta a presença de um ânion semelhante ao grupo sulfônico na estrutura da membrana Nafion (Trombetta et al., 2018) e, quando associado a um cátion de cadeia alquila longa proporciona maior hidrofobicidade, o que pode dificultar a lixiviação do LI presente no eletrodo durante a operação da célula a combustível. Além disso, possui propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas (Silva, 2014), sendo pouco solúvel em água.

Figura 8 – Estrutura do líquido iônico trifluorometanosulfonato de 1-hexadecil-3-metilimidazólio.



Fonte: Trombetta et al. (2018).

Esse LI já foi utilizado no preparo das tintas catalíticas, mas para análise no ânodo da PEMFC e com o eletrocatalisador de liga Platina-Molibdênio (PtMo) suportada em carbono, em Trombetta et al. (2018). Nesse estudo, a liga PtMo/C, em porcentagens de 13% e 31% de Mo, na presença de 15% do LI no ânodo apresentou um aumento nos valores máximos de potência, atingindo 71 e 107 W gPt⁻¹ cm⁻², respectivamente, resultando na melhoria da PEMFC, devido à presença do C₁₆MI.CF₃SO₃.

2.7 TINTAS PRECURSORAS DA CAMADA CATALÍTICA (TPCC)

A camada catalítica (CL) é composta das nanopartículas de Pt ou da liga de Pt-Co depositadas em suportes de carbono e ionômeros perfluorados ou outro polímero (Jonouchi et al., 2021). A dispersão da tinta é composta por catalisador suportado, ionômero e solvente, sua

formulação determina propriedades físicas, como homogeneidade, interação entre os componentes da tinta, capacidade de armazenar a tinta (vida útil) por um período prolongado e reprodutibilidade. O que é fundamental para otimizar a formulação da tinta do catalisador (Murugaiah; Shahgaldi, 2024). Na literatura o preparo das tintas catalíticas se apresenta de variados métodos de preparação. Em Vinayan et al. (2012) utilizou-se 5 mg de eletrocatalisador PtCo/C e 5 μL Nafion (5%) com 200 μL de etanol e misturou a solução em banho ultrassônico por 10 min, utilizou uma alíquota de 2 μL no eletrodo de trabalho e obteve como resultado um valor de EASA por meio da voltametria cíclica de $42,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Já em Liu et al. (2022) foi feita uma tinta contendo 20 μL de catalisador disperso em uma mistura de Nafion, álcool isopropílico e água, ultrassonicado por 60 min, com 5% de LI 1-butyl-3-methyl imidazolium bis [(trifluoromethyl)sulfonyl]imide ([BMIM] [TFSI]), e obteve como resultado um valor de EASA por meio da voltametria cíclica de $80,52 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para PtCo/C e na presença de 5% de LI $74,46 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Choi et al. (2012) preparou uma tinta com 2 mg de PtCo/C disperso em água na superfície do eletrodo, contendo 50 μL de Nafion (5wt%) com 1 mL de água deionizada, realizou a secagem ao forno 90°C por 5 min e obteve como resultado EASA por meio da voltametria cíclica de $72,23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Em cada um desses trabalhos citados, foi feito um procedimento diferente no preparo da TPCC, notando-se que não há um método de preparação para cada tipo de eletrocatalisador utilizado.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o desempenho, na reação de redução do oxigênio, de tintas precursoras da camada catalítica preparadas com liga de platina-cobalto suportada em carbono, com ligantes de Nafion ou PBI e na presença de LI TEA-PS.BF₄ ou C₁₆MI.CF₃SO₃.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar o catalisador PtCo/C;
- Sintetizar e caracterizar o líquido iônico TEA-PS.BF₄;
- Preparar as tintas precursoras da camada catalíticas (TPCC);
- Avaliar a área eletroativa das TPCCs;
- Avaliar a atividade eletrocatalítica das tintas à base de PtCo/C na reação de redução do oxigênio, em meio ácido.

4 METODOLOGIA

Nesta seção são descritas a metodologia utilizada para alcançar o objetivo proposto. Iniciou-se o trabalho experimental realizando a etapa de síntese do catalisador platina-cobalto suportado em carbono e a síntese do líquido iônico TEA-PS.BF₄. Após isso, foram realizados ensaios de caracterização física afim de se identificar as características dos materiais sintetizados. A partir dessas etapas foram preparadas as tintas precursoras da camada catalítica (TPCCs) para os estudos eletroquímicos de avaliação da área eletroativa e de atividade na reação de redução do oxigênio, em meio ácido.

O LI trifluorometanosulfonato de 1-hexadecil-3-metilimidazólio (C₁₆MI.CF₃SO₃) foi doado pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Zanchet et al. 2021) e mantido em dessecador até seu uso.

4.1 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR PLATINA-COBALTO SUPORTADO EM CARBONO

A síntese do catalisador iniciou-se com a funcionalização do *carbon black* (Vulcan XC-72) em uma solução 7 mol L⁻¹ de ácido nítrico (HNO₃). A ativação foi realizada em 100 mL da solução 7M e 1g de *carbon black* em um balão de fundo redondo, que foi deixado em refluxo por 7 h a 80°C. Após esse processo, foi realizado filtragem a vácuo e lavagem até se chegar a pH 7 e, após, foi colocado na estufa a 80°C por 45 h e pesado 0,9228g de carbono, que foi armazenado para posterior utilização, Figura 9 (Guha et al., 2007).

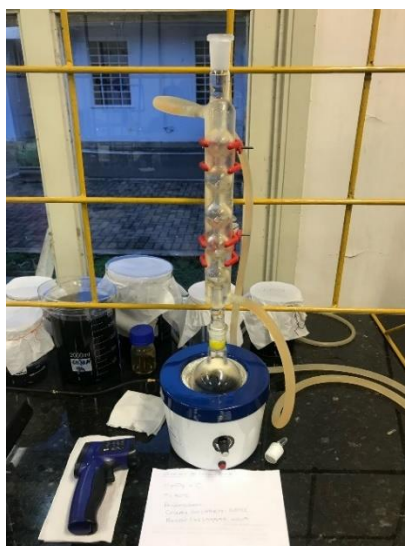
Figura 9 – Aparência do *carbon black* após procedimento de ativação



Fonte: Autora (2023).

A síntese do PtCo/C foi feita através do método de redução por boroidreto de sódio, conforme descrito em Vinayan et al. (2012) que consiste inicialmente, utilizar o *carbon black* funcionalizado e misturar com 50 mL de água deionizada e deixar em banho ultrassônico por 1 h para iniciar a síntese. Foram utilizados como sais precursores o 597,33 mg do ácido hexacloroplatínico hexahidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e dissolvidos em 10 mL de água e 370,39 mg de nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dissolvidos em 10 mL de água que foram adicionadas, essas soluções, a mistura de *carbon black* com água. Essa solução final, contendo os sais precursores e o *carbon black*, foi colocada em agitação magnética a aproximadamente 60°C e 190 rpm. Sobre ela foi colocada uma bureta para gotejamento do agente redutor ($\text{NaBH}_4 + \text{NaOH}$), com 31 mL de solução, sendo de 0,1 M de boroidreto de sódio em 1,0 M de hidróxido de sódio, Figura 10.

Figura 10 – Solução final sob aquecimento e agitação



Fonte: Autora (2023).

Após esse gotejamento que durou aproximadamente 1,5 h a solução do balão foi tampada e deixada em agitação por 24 h a 60°C. A filtragem do catalisador foi feita no dia seguinte, a vácuo, com lavagem até se obter um catalisador com pH neutro que foi, finalmente, levado ao forno por 48 h para secagem. Na pesagem final foi obtido 1,2516 g de catalisador identificado como PtCo/C, com rendimento de 66% na síntese, Figura 11.

Figura 11 – Catalisador sintetizado



Fonte: Autora (2023).

4.2 SÍNTESE DOS LÍQUIDO IÔNICO TEA-PS.BF₄

O líquido iônico tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico (TEA-PS.BF₄) foi preparado pela reação de 3-trietilamônio-propanossulfônico (TEA-PS) com ácido tetrafluorobórico (HBF₄).

Primeiramente o TEA-PS é preparado usando os procedimentos da literatura (Fiegenbaum et al., 2013). Em um balão de fundo chato foi adicionado 59,66g de 1,3-propanosultona (Aldrich) e 49,38 g de trietilamina (Vetec) que foram misturados com 20 mL de acetato de etila. A reação foi colocada em agitação magnética por 9 h a 50°C, Figura 12.

Figura 12 – Reação do TEA-PS com HBF₄ em agitação magnética



Fonte: Autora (2023).

Então, a solução resultante foi levada ao rotavapor, para remoção do solvente, a 85 °C em banho maria por 30 min. Por fim, restou no balão o precursor TEA-PS, conforme visualizado na Figura 13.

Figura 13 – Precursor preparado TEA-PS



Fonte: Autora (2023).

O TEA-PS.BF₄ foi preparado adicionando 5 mL de água e 40 mL de ácido tetrafluorobórico à solução de TEA-PS. A reação foi colocada em banho-maria a 90°C, com um condensador conectado ao banho ultratermostaticado a 10° C, para que a água não evaporasse durante o processo. Após, o produto da reação foi levado, novamente, ao rotavapor, em banho maria a 85°C, para retirar a água, por aproximadamente 2h, Figura 14. Ao final, a reação resultou em um líquido viscoso que foi armazenado no dessecador para utilização na sequência do trabalho.

Figura 14 – Solução de HBF₄ e TEA-PS em rotavapor



Fonte: Autora (2023).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO SINTETIZADO (TEA-PS.BF₄)

O líquido iônico sintetizado TEA-PS.BF₄ foi caracterizado a partir da técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR – do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) e ressonância magnética nuclear (RMN).

4.3.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A estrutura química do TEA-PS.BF₄ foi verificada por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), com um espectrofotômetro FRONTIER MIR+SP10 STD (Perkin Elmer), em substrato de NaCl e na região entre 4000 e 400 cm⁻¹.

4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A estrutura química do TEA-PS.BF₄ foi verificada por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de próton (RMN de ¹H) em um espectrômetro Varian VNMRs 300 na frequência de 200 MHz à temperatura ambiente.

4.4 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR PtCo/C

O catalisador sintetizado na forma de nanopartículas metálicas suportadas em carbono foi caracterizado por análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS), espectrometria de absorção atômica (AAS), Difratometria de raios X (DRX), voltametria cíclica (VC) e voltametria de varredura linear (VVL).

4.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A carga de metal do catalisador foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA, do inglês *Thermogravimetric Analysis*) e foi realizada utilizando o equipamento de análise termogravimétrica do laboratório LACAR/LADEMA (Laboratório de Caracterização/ Laboratório de Materiais e Dosagem) da UNILA. O ensaio foi feito sob atmosfera de oxigênio com fluxo de 20 mL/min e uma taxa de aquecimento de 10,0 °C/min no intervalo de temperatura de 25-1000°C.

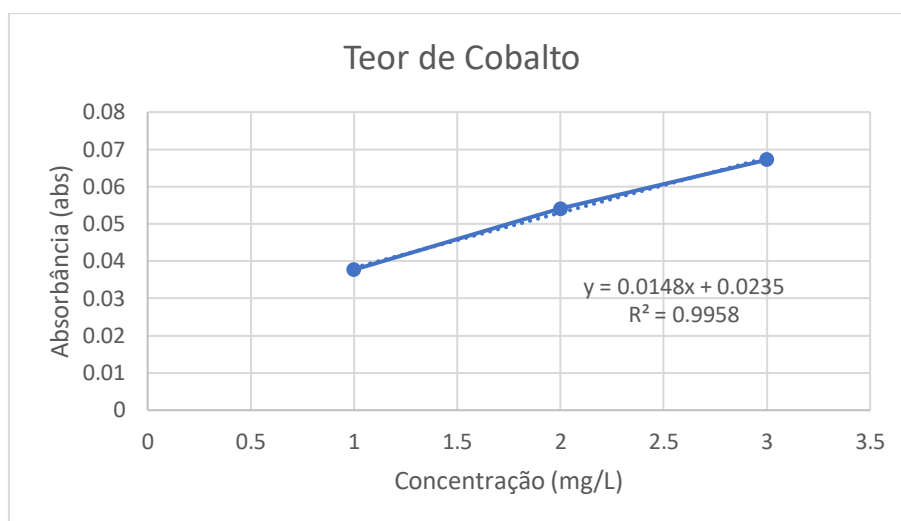
4.4.2 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

A quantidade de cobalto (Co) na liga foi avaliada por Espectrometria de Absorção Atômica (AAS, do inglês *Atomic Absorption Spectrometry*) utilizando o equipamento marca Varian, modelo AA 240-FO com lâmpada de cátodo oca de cobalto.

Para a realização do ensaio de AAS foi feita a digestão do catalisador, em um copo de béquer, com uma solução de 20 mL HCl em 100 mL e 30 mg do catalisador PtCo/C, sob agitação magnética, à 80°C por 4h. Após, essa solução foi filtrada e diluída com água em balão volumétrico de 500 mL.

Para quantificação do Co foi construída a curva de calibração com soluções de 1 mg L⁻¹ a 3 mg L⁻¹ a partir de uma solução padrão de cobalto. A Figura 15 apresenta a curva de calibração obtida a partir das soluções padrão de Co.

Figura 15 – Curva de calibração do Co obtida por AAS



O teor de Co na solução preparada foi calculado pela equação da reta, onde x é o valor da absorbância medida e y o teor de Co em mg L⁻¹.

4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A distribuição dos metais no carbono foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando o microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO-MA10 com espectroscopia por energia dispersiva (EDS) acoplada e com aumento de 500 vezes.

4.4.4 Difratometria de raios X (DRX)

O diâmetro do cristalito foi analisado por difração de raios-X (DRX) realizada em um difratômetro multipropósito Empyrean da Panalytical do Laboratório de DRX da UNILA. O tamanho médio dos cristalitos foi calculado utilizando a equação de Scherrer (Equação 1) (Salgado, 2005).

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde d é o diâmetro médio do cristalito em (nm); k é uma constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas, assumida como esférica (k=0,9 para partículas esféricas); λ é o comprimento de onda da radiação do Cu correspondendo a 0,15406 Å, β é a largura à meia altura em radianos do pico e θ é o ângulo na posição do máximo do pico.

4.4.5 Caracterização Eletroquímica

A área eletroquimicamente ativa (EASA) das tintas precursoras da camada catalítica foi avaliada por voltametria cíclica. O equipamento utilizado foi o Potenciostato/Galvanostato PGSTS 30 da Autolab Metrohm do laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (SiCaMat) da UNILA. Sendo utilizado uma célula eletroquímica composta por três eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra eletrodo) imersos em uma solução ácida.

O eletrodo de trabalho foi o de carbono vítreo, o eletrodo de referência é de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) e o contra-eletrodo é de platina (Pt).

Primeiramente foi realizada a limpeza do eletrodo de trabalho a partir do seu polimento em feltro com alumina diluída. Após isso, a superfície do eletrodo foi deixada em banho ultrassônico com água, e após, em álcool isopropílico, por 10 min. Para se garantir sua limpeza e utilização, foi realizado o ensaio de oxirredução do ferro, em solução de ferrocianeto-ferricianeto e KCl. Após verificado que não possui resíduos na superfície do eletrodo foi depositado uma fina camada catalítica na superfície do eletrodo e feita a sua secagem em temperatura ambiente.

As voltametrias cíclicas foram realizadas em meio ácido ($0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) saturado por 30 min com gás N_2 , e o intervalo de potencial aplicado de $-0,2$ até $1,1\text{V}$. Para estabilização das reações eletroquímicas na superfície do eletrodo foram realizadas 100 varreduras a 100 mV s^{-1} e então realizadas cinco varreduras nas velocidades 50 mV s^{-1} a temperatura ambiente.

A área da superfície eletroquimicamente ativa (EASA - do inglês *electrochemical active surface area*) disponível para as reações eletroquímicas relacionada a quantidade H adsorvido pela superfície metálica da PtCo/C foi calculada seguindo a relação descrita na Equação 2 (Vinayan et al., 2012):

$$EASA = \frac{Q_H}{[Pt]_{0,21}} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde Q_H é a quantidade de carga em μC , calculada pela área calculada a partir da integral do pico da região de adsorção do hidrogênio, $[Pt]$ é a quantidade de platina presente no eletrodo, que depende da alíquota da tinta depositada, e $0,21 \text{ mC cm}^{-2}$ representa a carga para formação de uma monocamada de hidrogênio adsorvido sobre a platina (Vinayan et al., 2012).

As voltametrias de varredura linear foram realizadas em um eletrodo de disco rotatório em meio ácido ($0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) saturado por 10 min com gás O_2 , e o intervalo de potencial aplicado foi de $0,2$ até $0,8\text{V}$ vs Ag/AgCl com a rotação do eletrodo ajustada para 1600 rpm. Para estabilização

das reações eletroquímicas na superfície do eletrodo foram realizadas 20 varreduras a 50 mV s^{-1} e então realizadas a varredura em 10 mV s^{-1} à temperatura ambiente.

A densidade de corrente (j_k) foi obtida através da equação de Koutechy-Levich descrita na Equação 3 (Liu et al., 2022):

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} \text{ (Equação 3)}$$

Onde j é a densidade de corrente obtida experimentalmente em mA cm^{-2} e j_d é a densidade de corrente limitada por difusão ($0,4 \text{ V vs RHE}$). Então a Equação 3, pode ser rearranjada para se obter os valores de j_k (Equação 4).

$$j_k = \frac{j \times j_d}{j_d + j} \text{ (Equação 4)}$$

Assim, com os valores de j_k obtidos foi possível plotar o gráfico de Tafel com correção de transporte de massa, que pode ser analisado conforme a curva de Tafel $\log|j_k| \text{ vs } E \text{ (V vs RHE)}$, e assim obter a equação da reta, dada pela Equação 5.

$$y = a + bx \text{ (Equação 5)}$$

Que pode ser reescrita utilizando os termos da equação de Tafel, equação 6.

$$\eta = b \log\left(\frac{j_k}{j_0}\right) \text{ (Equação 6)}$$

Onde η é o sobrepotencial ($E - E_{eq}$) (V vs RHE), b é o coeficiente de Tafel, dado pela inclinação da reta (mV dec^{-1}), j_k é a densidade de corrente cinética obtida pela equação de Koutechy-Levich (mA cm^{-2}) e j_0 é a densidade de corrente de troca quando $\eta=0$, dado pela Equação 7.

$$j_0 = 10^{(-b/a)} \text{ (Equação 7)}$$

Os parâmetros cinéticos b e j_0 foram estimados a partir da Equação 5 e da análise dos voltamogramas de varredura linear com correção de transporte de massa, com a densidade de corrente cinética (j_k) representada em escala logarítmica.

O número de mols de e^- transferidos na reação (n) foi calculado a partir de um rearranjo da equação de Koutechy-Levich (Eq. 3), descrito na Equação 8:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{0,62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}C^* \omega^{1/2}} \quad (\text{Equação 8})$$

Onde n pode ser obtido a partir da equação 9, substituindo os termos e isolando o n .

$$j_d = 0,62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}C^* \omega^{1/2} \quad (\text{Equação 9})$$

Onde j_d é densidade de corrente cinética limitada por difusão em 0,4V vs RHE ($A\text{ cm}^{-2}$), a constante de Faraday ($F = 96.485\text{ C mol}^{-1}$), o coeficiente de difusão da espécie eletroativa no eletrólito (D , dada em $\text{cm}^2\text{ s}^{-1}$), a viscosidade cinemática do eletrólito (ν , dada em $\text{cm}^2\text{ s}^{-1}$) e a concentração/solubilidade da espécie eletroativa no bulk do eletrólito (C^* , dada em mol cm^{-3}) e taxa de rotação do eletrodo (ω , dada em rad s^{-1}) (Bard e Faulkner, 2001).

4.4.6 Preparação das tintas precursoras da camada catalítica (TPCC)

As tintas precursoras da camada catalítica (TPCC) foram preparadas variando-se a composição dos líquidos iônicos e dos agentes ligantes. Foram produzidos dois tipos de TPCC, com Nafion e com PBI.

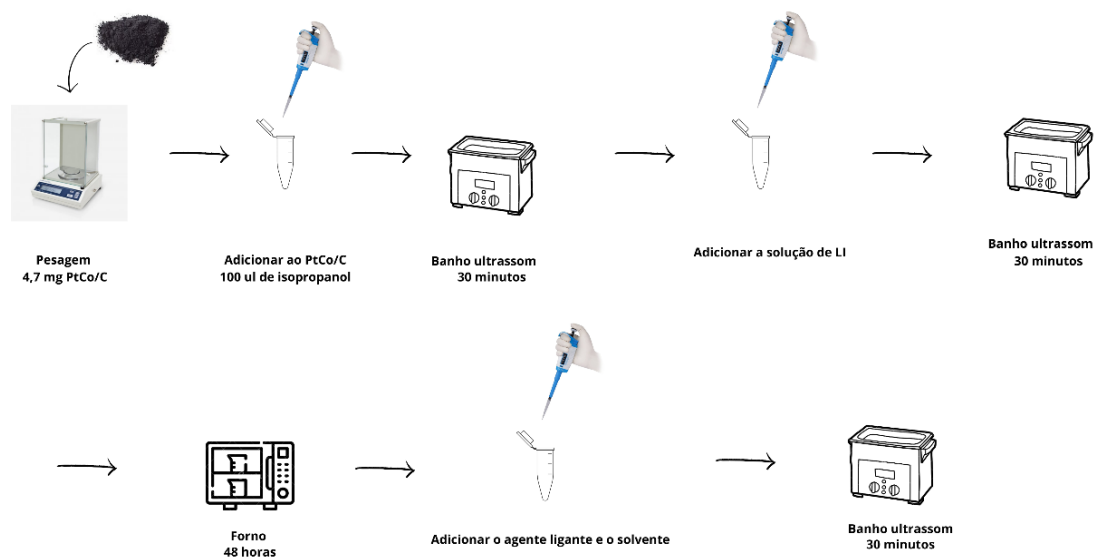
As soluções do $C_{16}MI.CF_3SO_3$ e o TEA-PS. BF_4 foram produzidas pesando-se 100 mg de cada LI em 25 mL de isopropanol, as quais foram misturadas por 30 min em banho ultrassom. Posteriormente diferentes alíquotas dessas soluções foram inseridas, nas proporções de 1, 2, 10 e 15%, no tubo eppendorf contendo 4,7 mg do catalisador PtCo/C com 100 mg de isopropanol. Essa mistura foi levada ao banho ultrassom por mais 30 min e posteriormente levada ao forno a 80 °C por 48 h para secagem do solvente, obtendo assim o catalisador misturado com o LI.

As tintas precursoras da camada catalítica (TPCC) com LI foram produzidas com 10 mg de uma solução Nafion 20% em isopropanol e água, aquele catalisador misturado com o LI e 100 mg de isopropanol e as com PBI foram produzidas com 10 mg de uma solução PBI 10% em DMAc, aquele catalisador misturado com LI e 100 mg de DMAc.

As tintas precursoras da camada catalítica (TPCC) sem LI foram produzidas com 10 mg de uma solução Nafion 20% em isopropanol e água, 4,7 mg de PtCo/C e 100 mg de isopropanol e as com PBI foram produzidas com 10 mg de uma solução PBI 10% em DMAc, 4,7 mg de PtCo/C e 100 mg de DMAc.

O esquema de preparação da TPCCs com LI pode ser visto na Figura 16.

Figura 16 – Esquemático da preparação das TPCCs com LI



Fonte: Autora (2024).

Foram produzidas 18 tintas, que foram identificadas de acordo com a composição do agente ligante e a porcentagem de líquido iônico presente nas mesmas, segundo a Tabela 1.

Tabela 1 – Identificação das TPCC produzidas

1	Nafion/PtCo/C	2	PBI/PtCo/C
3	1% TEA-PS.BF ₄ /Nafion/PtCo/C	4	1% TEA-PS.BF ₄ /PBI/PtCo/C
5	2% TEA-PS.BF ₄ /Nafion/PtCo/C	6	2% TEA-PS.BF ₄ /PBI/PtCo/C
7	10% TEA-PS.BF ₄ /Nafion/PtCo/C	8	10% TEA-PS.BF ₄ /PBI/PtCo/C
9	15% TEA-PS.BF ₄ /Nafion/PtCo/C	10	15% TEA-PS.BF ₄ /PBI/PtCo/C
11	1% C ₁₆ MI.CF ₃ SO ₃ /Nafion/PtCo/C	12	1% C ₁₆ MI.CF ₃ SO ₃ /PBI/PtCo/C
13	2% C ₁₆ MI.CF ₃ SO ₃ /Nafion/PtCo/C	14	2% C ₁₆ MI.CF ₃ SO ₃ /PBI/PtCo/C
15	10% C ₁₆ MI.CF ₃ SO ₃ /Nafion/PtCo/C	16	10% C ₁₆ MI.CF ₃ SO ₃ /PBI/PtCo/C
17	15% C ₁₆ MI.CF ₃ SO ₃ /Nafion/PtCo/C	18	15% C ₁₆ MI.CF ₃ SO ₃ /PBI/PtCo/C

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os resultados dos ensaios de caracterização física do catalisador sintetizado e do líquido iônico TEA-PS.BF₄, bem como os resultados obtidos na caracterização eletroquímica.

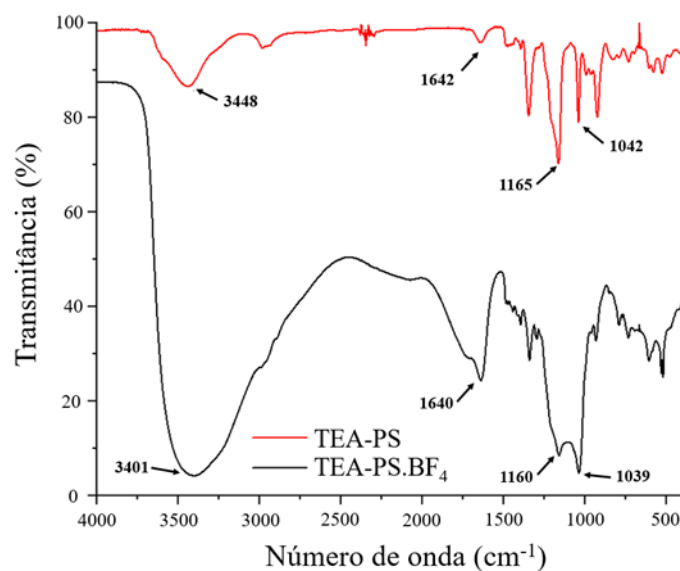
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO TEA-PS.BF₄

A caracterização do líquido iônico TEA-PS.BF₄ foi realizada por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), é apresentado abaixo, e foi analisado de acordo com a literatura.

5.1.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do LI TEA-PS.BF₄ e seu precursor TEA-PS são apresentados na Figura 17. É possível observar as bandas de vibração atribuídas a deformação axial da ligação O-H em 3401 cm⁻¹ e 3448 cm⁻¹; deformação axial da ligação C-N em 1640 cm⁻¹; deformação angular da ligação C-H em 1348 cm⁻¹; deformação axial assimétrica da ligação S=O em 1165 cm⁻¹ e 1160 cm⁻¹; deformação axial da ligação S-O em 1042 cm⁻¹ e deformação axial da ligação B-F em 1039 cm⁻¹, sendo essa a indicação da síntese do LI TEA-PS.BF₄. Os valores encontram-se de acordo com aqueles encontrados na literatura (Fiegenabum et al., 2013).

Figura 17 – Resultado FTIR do LI TEA-PS.BF₄ e seu precursor TEA-PS



Fonte: Autora (2024).

5.1.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os frequências da ressonância magnética nuclear (RMN) do LI TEA-PS.BF₄ são: RMN de ¹H (200 MHz, DMSO, ppm): 1,18 (t, 3H), 1,68 – 2,01 (m, 2H), 3,23 (qua, 2H), 3,41 – 3,48 (m, 2H), 4,23 (s, 1H) e de ¹³C (50 MHz, DMSO, ppm): 7,00, 17,78, 47,35, 51,97, 54,88. Os valores das frequências são aqueles esperados para a estrutura sintetizada e estão de acordo com a literatura (Fiegenabum et al., 2013).

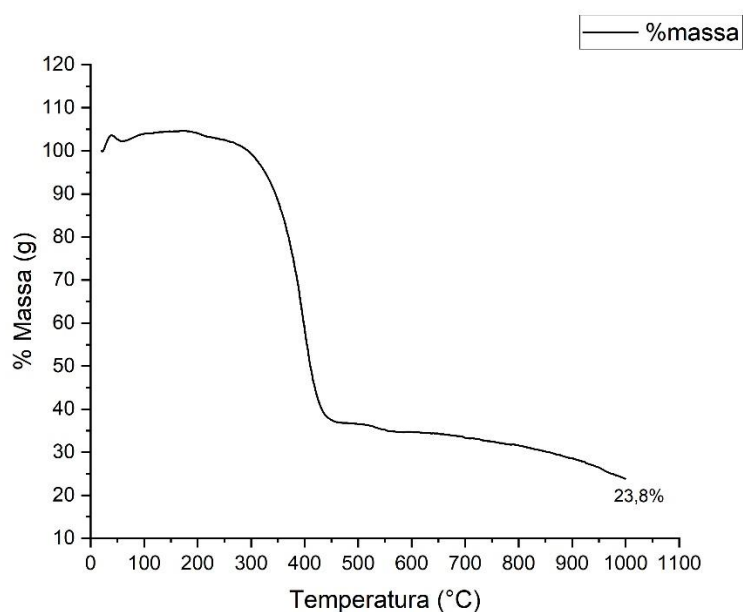
5.2 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR PtCo/C

De acordo com os ensaios descritos na sessão anterior, os resultados obtidos foram analisados e comparados com a literatura, e são apresentados nesta seção.

5.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Com a finalidade de determinar a quantidade de metal presente no catalisador sintetizado foi realizado análise por TGA. O resultado é mostrado na Figura 18. Analisando o termograma é possível notar uma queda acentuada da porcentagem de massa a partir de 300 °C que pode ser atribuída a queima do suporte de carbono Vulcan, restando um percentual de 23,8 % de massa que corresponde a liga platina-cobalto. O percentual planejado na síntese era de 25 % de metal.

Figura 18 – TGA do catalisador PtCo/C



Fonte: Autora (2024)

5.2.2 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

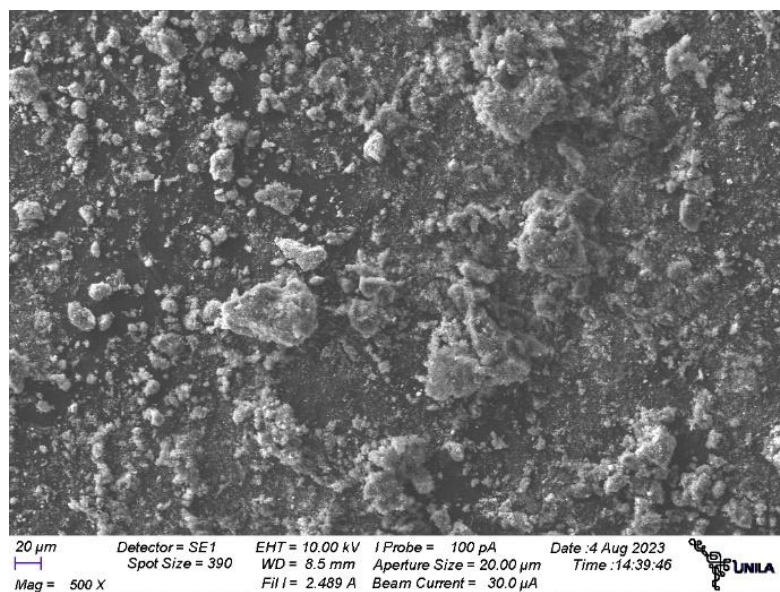
A quantidade de cobalto na liga avaliada a partir da relação entre a absorvância e a concentração do cobalto. Foi encontrada uma absorvância de 0,0524 para a solução contendo 60 mg L⁻¹ de catalisador. Logo, o teor de Co em 100 mg de catalisador foi de 3,2545 mg. Considerando a carga de metal, 23,8% determinada pela análise termogravimétrica, a quantidade de Co é de 13,7% e, conseqüentemente, a de platina é de 86,3%, na carga de metal.

Na preparação do catalisador pelo método de redução do boroidreto foi prevista uma proporção, em massa, de 75% de platina e 25% de cobalto e carga total de metal de 25% em relação ao carbono. Os valores aqui encontrados estão de acordo com aqueles encontrados na literatura (Vinayan et al., 2012; Liu et al., 2022).

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o ensaio MEV é possível visualizar a superfície do catalisador PtCo/C, com amplitude em 500 vezes de aumento, Figura 19. As micrografias revelam uma superfície ligeiramente irregular com alguns aglomerados. O tamanho dos aglomerados alcança até, aproximadamente, 50 µm que podem ter sido formados durante a síntese.

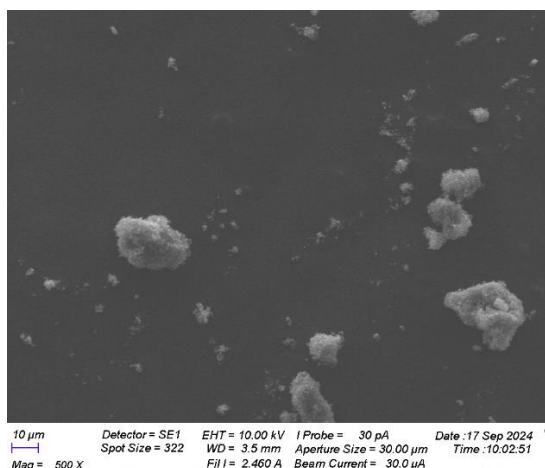
Figura 19 –Micrografias do catalisador PtCo/C obtidas em amplitude de 500x



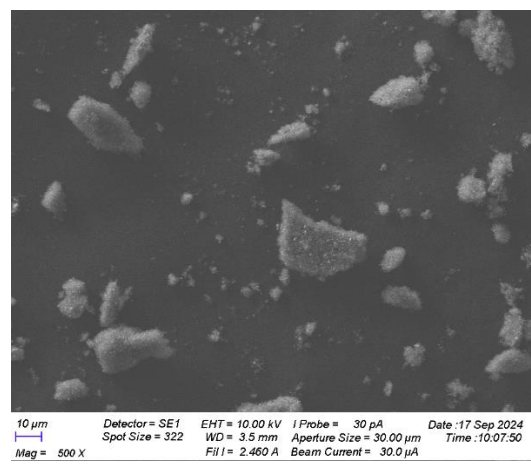
Fonte: Autora (2024).

Os catalisadores misturados com diferentes concentrações de LI foram submetidos ao ensaio de MEV, com amplitude de 500x. As micrografias das misturas nomeadas 10% TEA-PS.BF₄/ PtCo/C, 15% TEA-PS.BF₄/ PtCo/C, 10% C₁₆MI.CF₃SO₃/ PtCo/C e 15% C₁₆MI.CF₃SO₃/ PtCo/C são mostradas na Figura 20 (a), (b), (c) e (d), respectivamente.

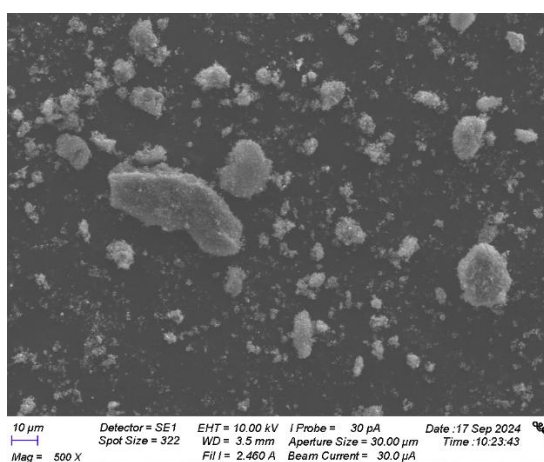
Figura 20 –MEV dos catalisadores misturados com LI (a) 10% TEA-PS.BF₄/ PtCo/C, (b) 15% TEA-PS.BF₄/ PtCo/C, (c) 10% C₁₆MI.CF₃SO₃/ PtCo/C e (d) 15% C₁₆MI.CF₃SO₃/ PtCo/.



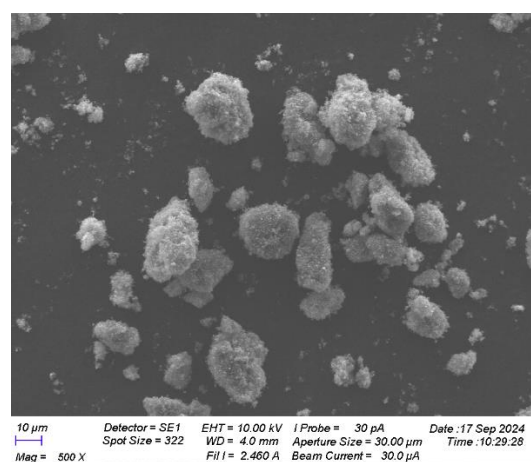
(a)



(b)



(c)



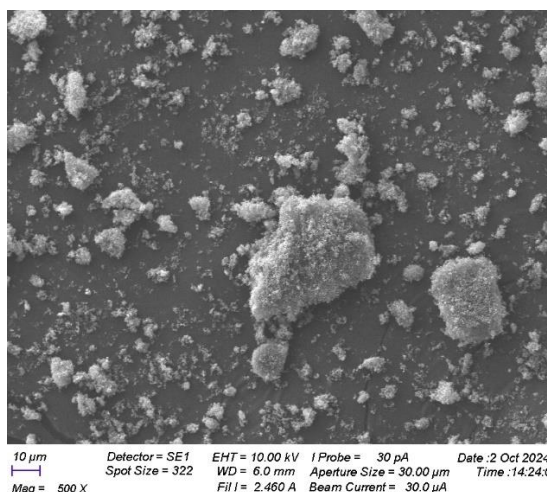
(d)

Fonte: Autora (2024).

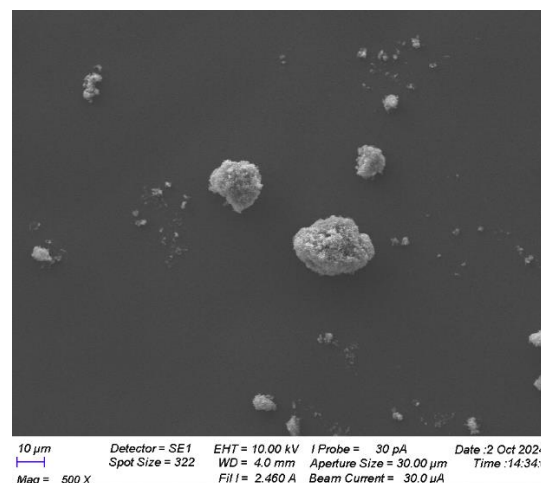
A adição do TEA-PS. BF_4 no PtCo/C modifica a superfície do catalisador deixando o material mais liso e com menos aglomerados. Já as diferentes quantidades desse LI, 10 ou 15% no catalisador parece não influenciar significativamente na cobertura dos aglomerados de partícula (Fig. 20a e 20b). A adição do $\text{C}_{16}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$ no PtCo/C, comparativamente ao TEA-PS. BF_4 , modifica menos a superfície do catalisador, deixando os aglomerados mais expostos. Por outro lado, o aumento de 10 para 15% do $\text{C}_{16}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$ no PtCo/C (Fig. 20c e 20d) confere aos aglomerados uma maior cobertura, fazendo com que eles fiquem menos expostos.

A Figura 21 (a - d) mostra as MEVs dos catalisadores misturados com 1 ou 2% de LI, nomeados 1% TEA-PS. BF_4 / PtCo/C, 2% TEA-PS. BF_4 / PtCo/C, 1% $\text{C}_{16}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$ / PtCo/C e 2% $\text{C}_{16}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$ / PtCo/C, com ampliação de 500x.

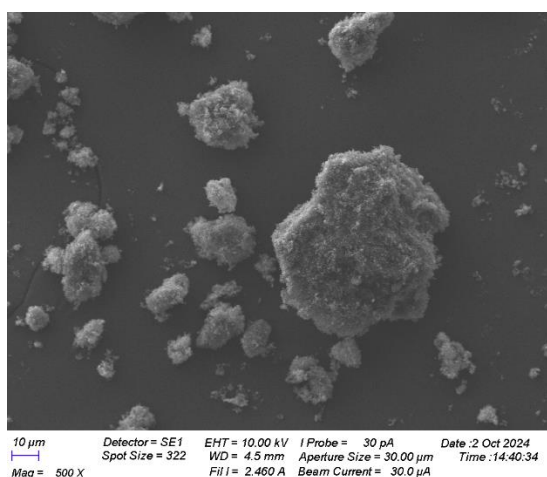
Figura 21 – MEV dos catalisadores misturados com LI (a) 1% TEA-PS. BF_4 / PtCo/C, (b) 2% TEA-PS. BF_4 / PtCo/C, (c) 1% $\text{C}_{16}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$ / PtCo/C e (d) 2% $\text{C}_{16}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$ / PtCo/C



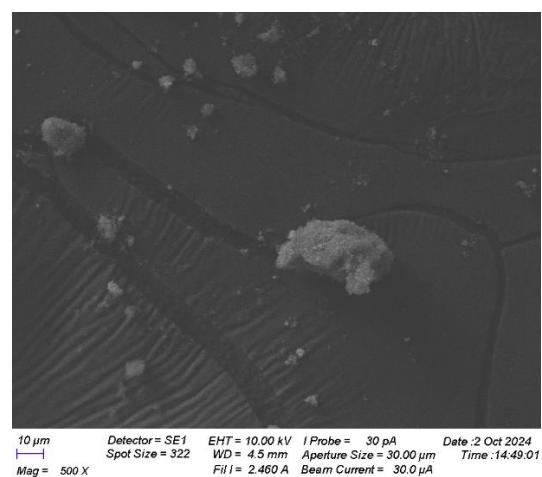
(a)



(b)



(c)



(d)

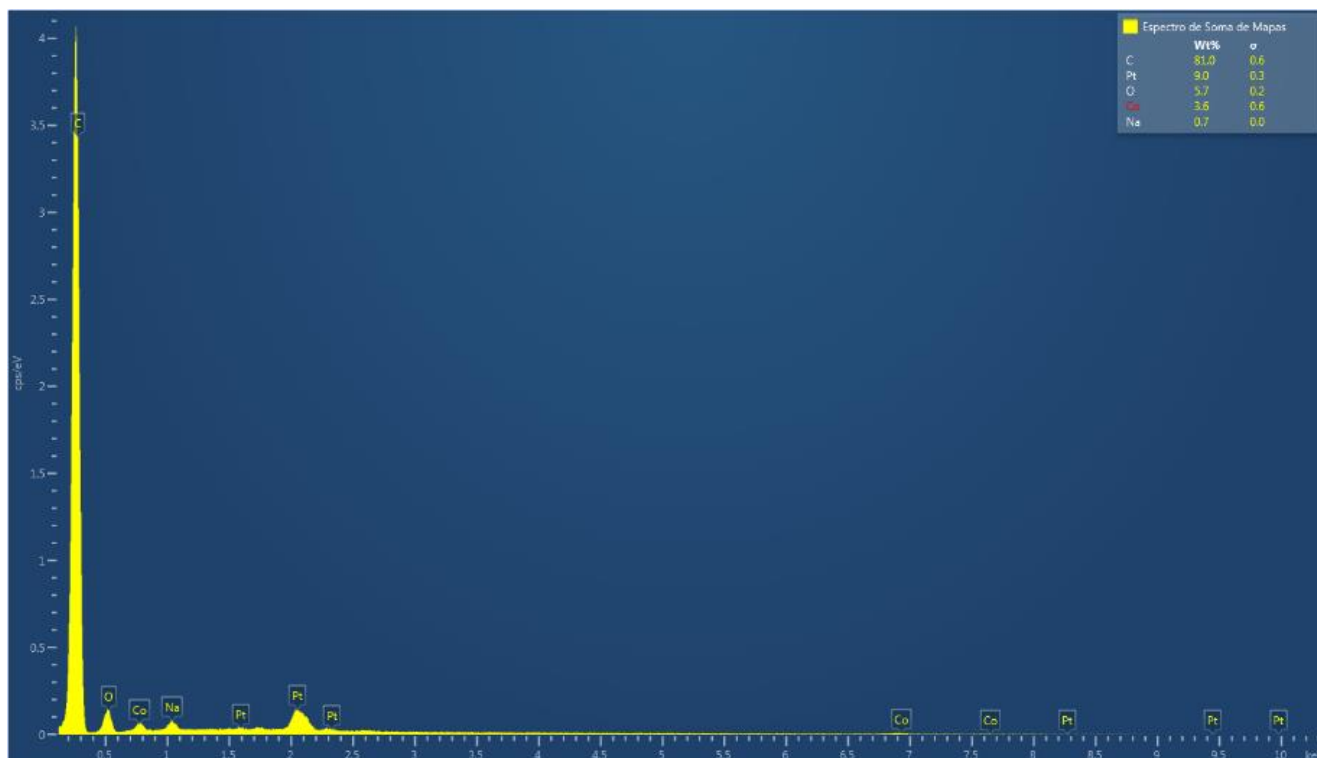
Fonte: Autora (2024).

De forma diferente dos percentuais 10 e 15% do TEA-PS. BF_4 no PtCo/C, valores de 1 ou 2% parecem influenciar, significativamente, na exposição dos aglomerados, permanecendo a 1% TEA-PS. BF_4 / PtCo/C com os aglomerados mais expostos. De forma análoga, a presença do $\text{C}_{16}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$ no PtCo/C oferece materiais diferentes quanto a exposição dos aglomerados, se com 1 ou 2% desse LI.

Essas micrografias apontam, de forma preliminar, que as TPCCs preparadas com, apenas 1% de LI podem ter um desempenho melhor na atividade catalítica, pois oferecem um material com aglomerados do catalisador mais expostos.

Acoplado ao MEV, foi realizado o ensaio de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) a fim de identificar qualitativamente, os componentes do catalisador PtCo/C, na Figura 22, apresenta o espectro por energia dispersiva da amostra PtCo/C.

Figura 22 – Espectro de energia dispersiva PtCo/C



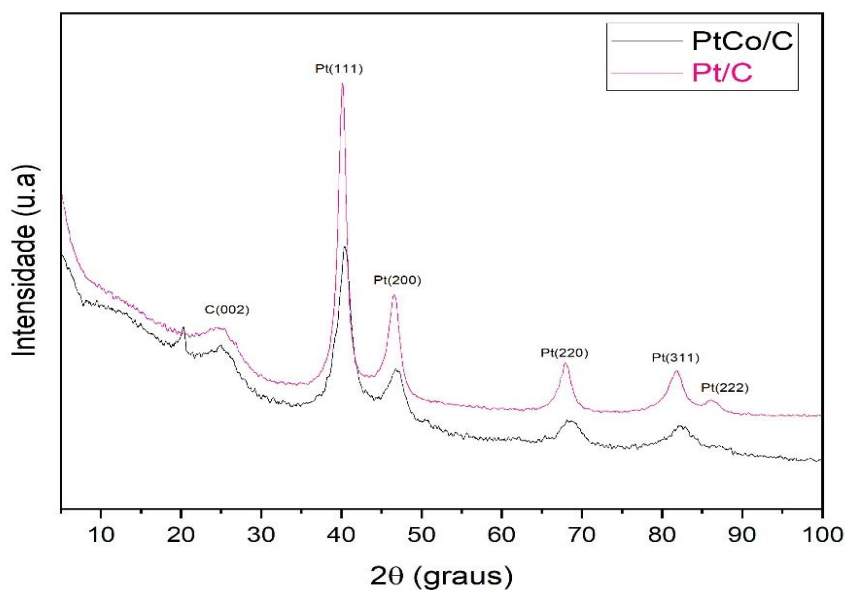
Fonte: Autora (2024).

É possível visualizar que os elementos carbono, platina, oxigênio, cobalto e sódio estão presentes na amostra. Esses são os elementos esperados a partir da sintetização, sendo que o sódio pode ser proveniente do boridreto de sódio utilizado como agente redutor.

5.2.4 Difratomia de raios-X (DRX)

A caracterização por DRX do PtCo/C sintetizado foi feita e o seu difratograma, comparado com o catalisador Pt/C, sintetizado previamente pelo grupo de pesquisa, está apresentado na Figura 23.

Figura 23 – Difrátograma do catalisador PtCo/C comparado com Pt/C.



Fonte: Autora (2024).

O difratograma do catalisador PtCo/C foi comparado ao do Pt/C. Em ambos difratogramas são possíveis observar o pico largo do suporte de carbono (002) que corresponde a $2\theta \approx 25^\circ$ cujo índice de Miller 002 é atribuído a sua estrutura hexagonal (Zignani; Antolini; Gonzalez, 2009).

A platina corresponde aos cinco picos em valores de 2θ discriminados na Tabela 2, cuja estrutura cúbica é de face centrada (fcc), com planos (111), (200), (220), (311), (222). Esses planos são equivalentes aos dois catalisadores, Pt/C e PtCo/C, e indicam que a presença do Co parece estar na liga. Nenhum outro pico referente ao Co foi observado no difratograma.

Tabela 2 – Parâmetro de rede dos picos da Pt

Pico	Pt/C (nm)	PtCo/C (nm)
Pt (111)	0,3889	0,3848
Pt (200)	0,3898	0,3853
Pt (220)	0,3896	0,3877
Pt (311)	0,3909	0,3879
Pt (222)	0,3909	0,3872

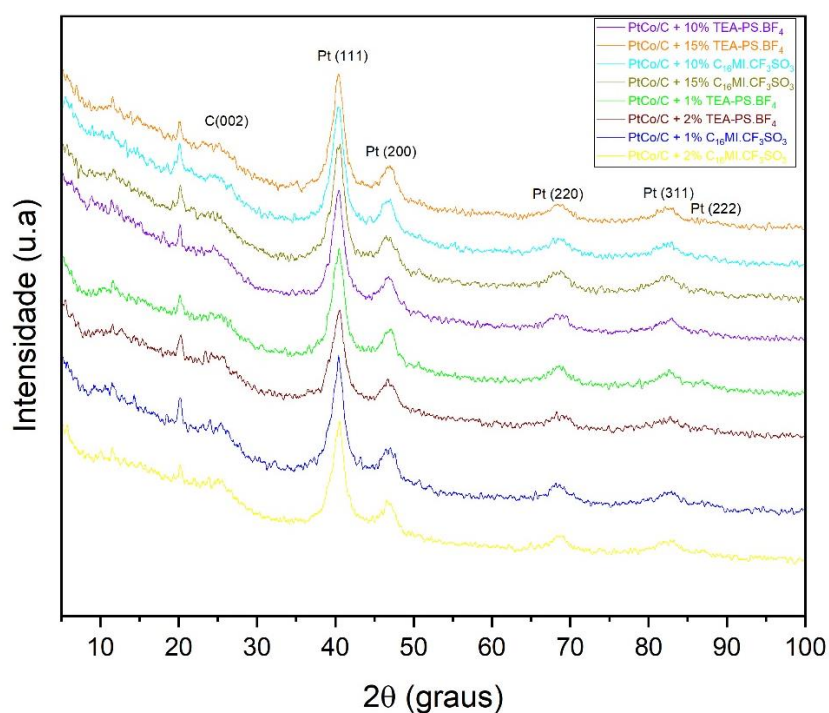
Observa-se que os parâmetros de rede são ligeiramente menores para o material PtCo/C em comparação com Pt/C, sendo a média de 0,3866 e 0,3900 nm, respectivamente, isso se deve a contração de rede que ocorre quando átomos maiores de Pt são substituídos por átomos de Co,

o que evidencia a incorporação dos átomos de Co na rede da Pt, semelhante ao observado por Chaisubanan et al. (2017).

A partir do difratograma foi calculado o tamanho dos cristalitos, pelo pico (111), e a partir da equação de Scherrer (Eq. 1). Foi encontrado valor de 4,86 nm para o PtCo/C sendo que esse valor está de acordo com aqueles da literatura (Vinayan et al., 2012; Liu et al., 2022).

Os catalisadores misturados com diferentes concentrações de $C_{16}MI.CF_3SO_3$ e TEA-PS. BF_4 (1, 2, 10 e 15%) também foram avaliados por DRX e os seus difratogramas são mostrados na Figura 24, em comparação aos dos catalisadores Pt/C e PtCo/C.

Figura 24 – Difratograma dos catalisadores com diferentes concentrações dos LIs.



Fonte: Autora (2024).

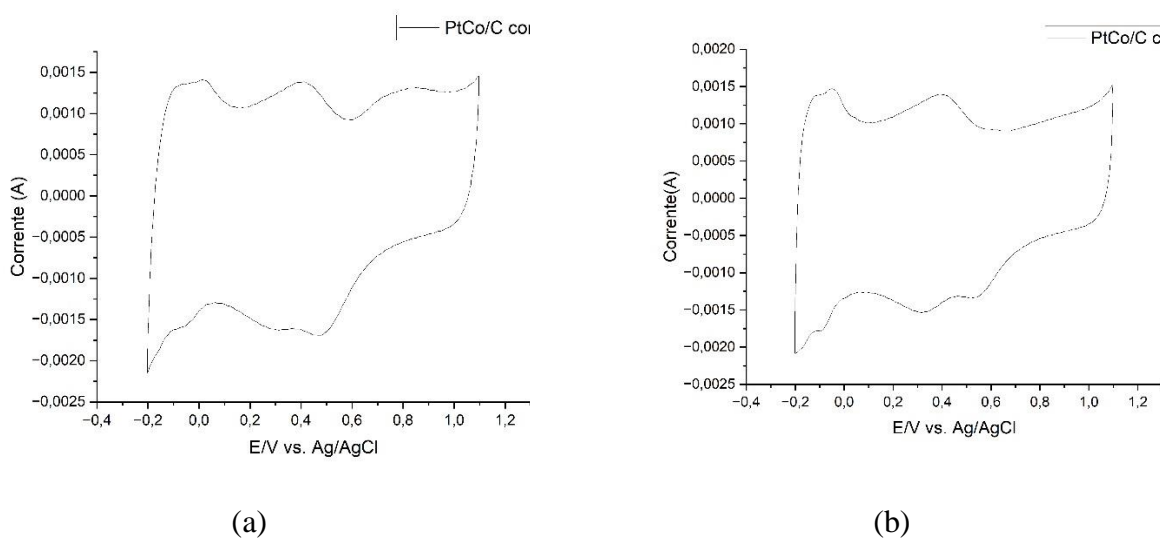
Os catalisadores com LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ ou TEA-PS. BF_4 apresentaram valores de 2θ idênticos aos do PtCo/C, nas diferentes concentrações, mas com um alargamento nos seus picos. O tamanho de cristalito (Eq. 1) variou de 4,86 nm para 5,09 nm na presença dos LI, o que demonstra um pequeno aumento no seu tamanho independentemente de ser $C_{16}MI.CF_3SO_3$ ou TEA-PS. BF_4 e das suas quantidades estudadas. Na literatura foi observado por Liu et al. (2022) resultado semelhante, onde o tamanho do cristalito variou de 3,41 nm para 3,46 nm, houve um aumento no tamanho, mas não foi significativo, o que indica que a presença do LI na liga PtCo/C não influencia no tamanho do cristalito e em sua morfologia.

5.2.5 Ensaios eletroquímicos

As TPCCs, nomeadas conforme Tabela 3, foram analisadas por voltametria cíclica (VC) com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , entre $-0,2$ a $1,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ em uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Foi avaliada a influência dos ligantes, Nafion ou PBI, e dos LIs, TEA-PS. BF_4 ou $\text{C}_{16}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$ na atividade catalítica do PtCo/C. A área eletroativa da platina foi medida utilizando as cargas trocadas para adsorção e dessorção do hidrogênio na superfície da platina. A integração de carga de H foi realizada entre $-0,2$ e $0,1 \text{ V (vs. Ag/AgCl)}$.

A Figura 25 (a) e (b), apresenta os voltamogramas das TPCCs, Nafion/PtCo/C e PBI/PtCo/C, respectivamente, aquelas tintas produzidas sem LI

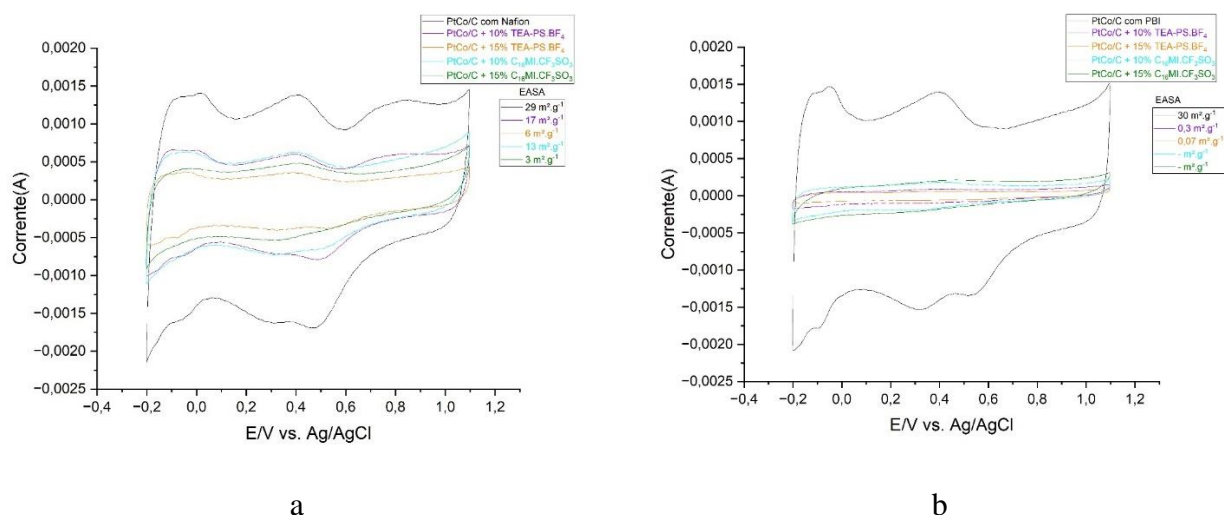
Figura 25 – Voltamogramas das TPCCs com Nafion e PBI



A área eletroativa da platina foi medida utilizando as cargas trocadas para adsorção e dessorção do hidrogênio na superfície da platina. A integração de carga de H foi realizada entre $-0,2$ e $0,1 \text{ V (vs. Ag/AgCl)}$. A área calculada para agente ligante Nafion foi de $29 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e de $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para agente ligante de PBI. Preliminarmente, a pequena diferença nos valores de EASA das tintas com Nafion ou PBI pode ser atribuída a metodologia do preparo das duas tintas (uso de solventes apropriados, homogeneização e outros), o que permite que, ao final, se tenha uma mesma quantidade de catalisador exposto. Na literatura Vinayan et al. (2012), encontra-se valores de até $42,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para tinta produzida com Nafion. Essa diferença pode ser atribuída aos diferentes procedimentos no preparo das tintas.

Os voltamogramas das TPCCs com Nafion estão apresentados na Figura 26 a, e com PBI, Figura 26 b, na presença de 10% e 15% dos LIs estudados, sendo nomeados 10% TEA-PS.BF₄/Nafion/PtCo/C, 15% TEA-PS.BF₄/Nafion/PtCo/C, 10% C₁₆MI.CF₃SO₃/Nafion/PtCo/C e 15% C₁₆MI.CF₃SO₃/Nafion/PtCo/C.

Figura 26 – Voltamogramas para as TPCCs com 10% e 15% de LI a) com Nafion e b) com PBI.



Fonte: Autora (2024).

Os valores de EASA foram calculados a partir do voltamograma, estão apresentados na Tabela 3, sendo a primeira coluna referente ao agente ligante Nafion e a segunda ao PBI.

Tabela 3 – EASA para as TPCCs com 10 e 15% de LI

TPCC	EASA (m ² g ⁻¹)	
	Nafion	PBI
PtCo/C	29	30
PtCo/C + 10% TEA-PS.BF ₄	17	0,3
PtCo/C + 15% TEA-PS.BF ₄	06	0,07
PtCo/C + 10% C ₁₆ MI.CF ₃ SO ₃	13	-
PtCo/C + 15% C ₁₆ MI.CF ₃ SO ₃	03	-

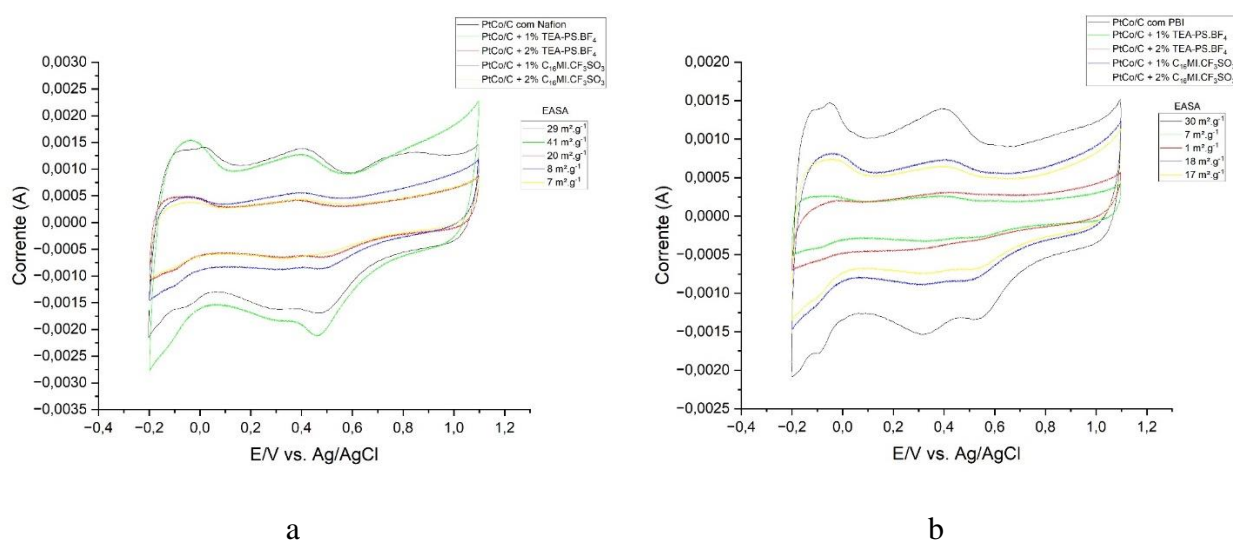
Quando o agente ligante utilizado é o Nafion na TPCC é possível observar uma diminuição nos valores de EASA na presença do LI. Já quando o agente ligante utilizado é o PBI na

TPCC é possível observar o mesmo comportamento, mas de forma mais significativa do que com a Nafion. Além disso, na presença do PBI e do LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ não foi possível calcular a EASA. A presença de qualquer dos LIs não contribui para o aumento da área eletroativa da platina. Comparativamente entre os dois LIs, o $C_{16}MI.CF_3SO_3$ apresenta pior desempenho. O aumento na quantidade de LI, tanto o TEA-PS. BF_4 quanto o $C_{16}MI.CF_3SO_3$, de 10 para 15% parece influenciar na cobertura dos sítios ativos do catalisador, o que aumenta o poder de cobertura, essa cobertura pode ser bem observada nas microscopias apresentadas na Figura 19, esses resultados corroboram aqueles obtidos na MEV onde se observa uma diminuição dos aglomerados no catalisador quando os LIs estão presentes.

A partir dos valores de EASA observados nos voltamogramas da Figuras 26 a e b, foi possível verificar uma diminuição áreas eletroativas na presença de concentrações de 10 e 15% destes LI, sendo assim foram preparadas novas TPCCs com concentrações de 1 e 2% dos LI TEA-PS. BF_4 e $C_{16}MI.CF_3SO_3$ com Nafion e PBI para verificar seu comportamento eletroquímico, conforme Figura 28.

As VC das TPCCs com Nafion são apresentados na Figura 27 a, e com PBI, Figura 27 b, na presença de com 1 e 2% dos LIs, 1% TEA-PS. BF_4 /Nafion/PtCo/C, 2% TEA-PS. BF_4 /Nafion/PtCo/C, 1% $C_{16}MI.CF_3SO_3$ /Nafion/PtCo/C e 2% $C_{16}MI.CF_3SO_3$ /Nafion/PtCo/C.

Figura 27 – Voltamogramas cíclicos para as TPCCs com 1% e 2% de LI a) com Nafion e b) com PBI.



Fonte: Autora (2024).

Os valores de EASA foram calculados a partir dos voltamogramas cíclicos que estão apresentados na Tabela 4.

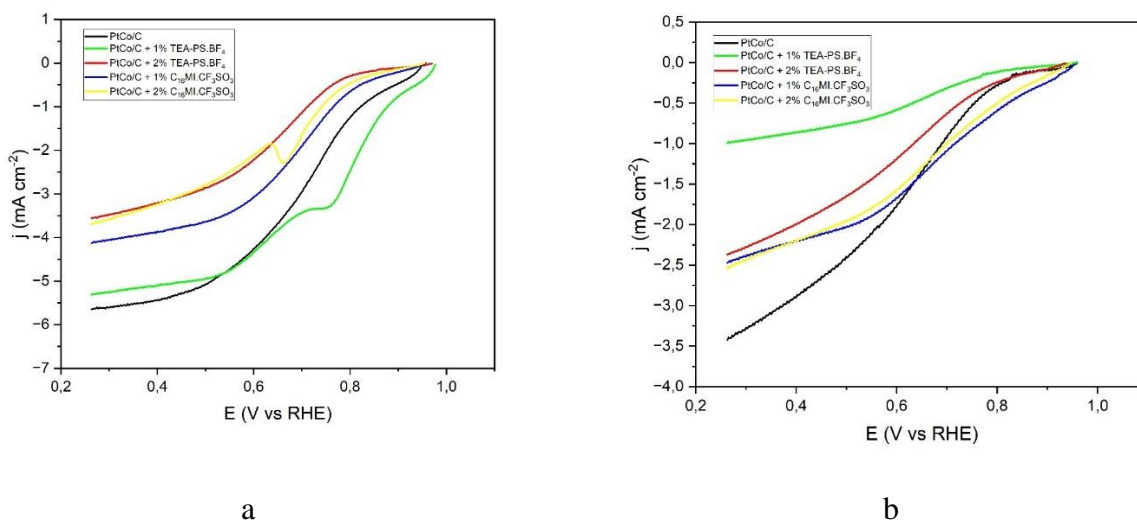
Tabela 4 – EASA para as TPCCs com 1 e 2% de LI

TPCC	EASA (m ² g ⁻¹)	
	Nafion	PBI
PtCo/C	29	30
PtCo/C + 1% TEA-PS.BF ₄	41	7
PtCo/C + 2% TEA-PS.BF ₄	20	1
PtCo/C + 1% C ₁₆ MI.CF ₃ SO ₃	8	18
PtCo/C + 2% C ₁₆ MI.CF ₃ SO ₃	7	17

Quando o agente ligante utilizado é o Nafion na TPCC é possível observar outro comportamento dos voltamogramas cíclicos, pois na presença de Nafion com 1% TEA-PS.BF₄ houve um aumento da área eletroativa. Os valores de EASA variaram de acordo com a concentração e o tipo de LI. A presença de 1% TEA-PS.BF₄ contribuiu para o aumento da EASA do catalisador. Já quando o agente ligante utilizado é o PBI na TPCC é possível observar que a EASA diminui na presença do LI. Nota-se que a presença de qualquer dos LIs não contribui para o aumento da EASA da platina. No entanto, com a presença do LI C₁₆MI.CF₃SO₃ a área calculada apresenta valores próximos nas duas concentrações, já com o LI TEA-PS.BF₄ observa-se uma diminuição da mesma. Esses resultados corroboram aqueles obtidos na MEV onde se observa os aglomerados mais expostos no catalisador quando a concentração é do LI é de 1%. As quantidades de 1 e 2% dos LI TEA-PS.BF₄ e C₁₆MI.CF₃SO₃ parecem influenciar na exposição dos aglomerados, deixando-os mais expostos, especialmente quando em 1% o que deixa os sítios ativos da platina mais disponíveis para que ocorram as reações eletroquímicas. Essa cobertura pode ser bem observada nas microscopias apresentadas, na Figura 19.

As TPCCs foram avaliadas por meio de voltametrias de varredura linear (VVL) para observar seu comportamento na reação de redução do oxigênio (RRO), objeto de estudo deste trabalho. Os voltamogramas lineares para as TPCCs com 1 e 2% de LI e Nafion são apresentados na figura 28a, e com PBI, Figura 28b.

Figura 28 – Voltamograma linear para as TPCCs com 1 e 2% de LI a) com Nafion e b) com PBI



Fonte: Autora (2025).

Os valores de densidade de corrente limitada por difusão j_d (mA cm^{-2}) obtidos em 0,4V vs RHE, através dos voltamogramas da Figura 29, são apresentados na Tabela 5, sendo a primeira coluna referente ao agente ligante Nafion e a segunda ao PBI.

Tabela 5 – Valores de J_d obtidos a partir das VVLs

Identificação	j_d (mA cm^{-2})	
	Nafion	PBI
PtCo/C	5,278	2,639
PtCo/C + 1% TEA-PS. BF_4	5,034	0,816
PtCo/C + 2% TEA-PS. BF_4	3,050	1,824
PtCo/C + 1% $\text{C}_{16}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$	3,776	2,112
PtCo/C + 2% $\text{C}_{16}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$	3,045	2,091

O número de mols transferidos, que foi calculado a partir do rearranjo da equação de Koutechy-Levich (Equação 9), utilizando os parâmetros apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros da equação de Koutechy-Levich para RRO de O_2 em H_2SO_4 0,50 mol L^{-1} .

Parâmetro		Valor
D	coeficiente de difusão da espécie eletroativa no eletrólito	$1,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
v	viscosidade cinemática do eletrólito	$0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

C	concentração/solubilidade da espécie eletroativa no bulk do eletrólito	$1,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$
Ω	taxa de rotação do eletrodo	$1600 (2\pi/60) \text{ rad s}^{-1}$

Fonte: Anastasijević, Vesović e Adžić (1987).

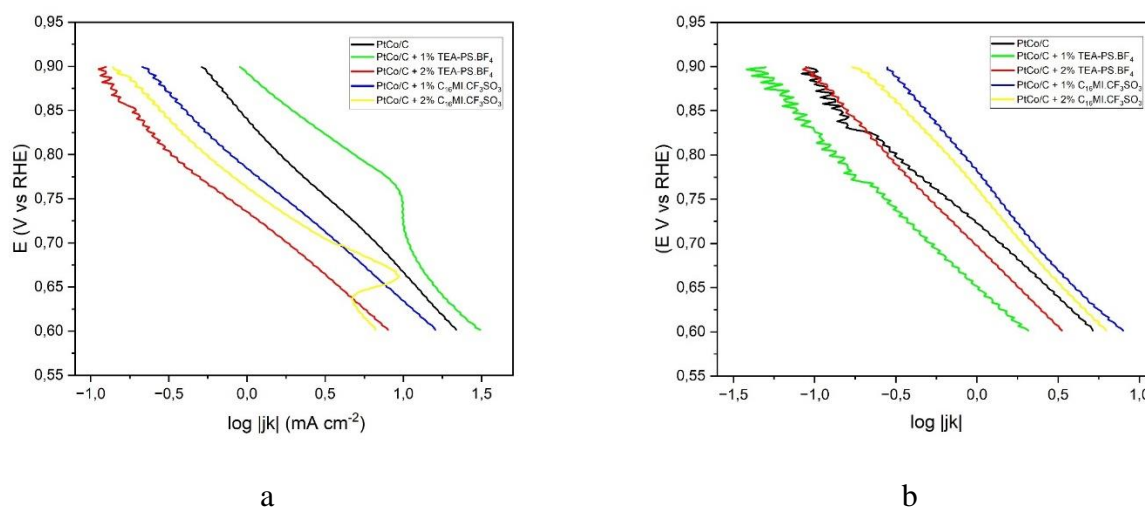
A partir da Equação 9 e dos parâmetros da Tabela 6, foi calculado o valor de n para cada tinta catalítica, e são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – número de mols transferidos durante a RRO.

Identificação	n (mols)	
	Nafion	PBI
PtCo/C	4,96	2,48
PtCo/C + 1% TEA-PS. BF ₄	4,73	0,77
PtCo/C + 2% TEA-PS. BF ₄	2,87	1,72
PtCo/C + 1% C ₁₆ MI.CF ₃ SO ₃	3,55	1,99
PtCo/C + 1% C ₁₆ MI.CF ₃ SO ₃	2,86	1,97

A partir dos resultados mostrados na Tabela 7, acima, é possível que a rota de reação de redução preferível de O₂, que envolve 4 elétrons foram observadas para as TPCCs que contém PtCo/C com Nafion e para PtCo/C + 1% TEA-PS.BF₄, para as demais TPCCs, os valores se aproximam de 2, o que indica que a reação de redução de oxigênio ocorre predominantemente por uma rota envolvendo dois elétrons, resultando na formação de H₂O₂.

Figura 29 – Curvas de Tafel para as TPCCs com 1 e 2% de LI a) com Nafion e b) com PBI



O coeficiente de Tafel (b), obtido pela equação da reta, sugere que a etapa lenta da reação, determinante da velocidade da reação (Pereira Junior, 2024), na Tabela 9 são apresentados alguns valores teóricos de b para as etapas de RRO. Menores valores de b e maiores valores de j_0 indicam uma maior atividade eletrocatalítica.

Tabela 9 - Valores teóricos de b para as etapas de RRO

Etapa	b (mV dec ⁻¹)
$O_2 + M + H^+ + e^- \rightarrow M-OOH$	120
$M-OOH + M \rightarrow M-O + M-OH$	60
$M-O + H^+ + e^- \rightarrow M-OH$	24
$2(M-OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O + M)$	40

Fonte: Holewinski e Linic (2012).

De forma geral, considerando a RRO em meio ácido com um eletrodo de platina observa-se que para baixos valores de η , o módulo de b é aproximadamente 60 mV dec⁻¹, indicando que a etapa determinante da velocidade é a decomposição química da espécie $M-OOH$ em $M-O$ e $M-OH$. Já para valores mais elevados de η , $|b|$ se aproxima de 120 mV dec⁻¹, sugerindo que a etapa limitante passa a ser a adsorção do O_2 no sítio catalítico e a subsequente transferência do primeiro elétron.

Na tabela 10 são apresentados os parâmetros de Tafel obtidos a partir das curvas da Figura 29, o parâmetro b foi obtido através da equação da reta de cada uma das TPCCs, já o parâmetro j_0 foi obtido a partir da equação 7.

Tabela 10 – Parâmetros de Tafel obtidos a partir das curvas da Figura 33.

Identificação	Nafion		PBI	
	j_0 (A cm ⁻²)	b (mV dec ⁻¹)	j_0 (A cm ⁻²)	b (mV dec ⁻¹)
PtCo/C	$1,9 \cdot 10^{-5}$	178	$3,2 \cdot 10^{-5}$	160
PtCo/C + 1% TEA-PS. BF ₄	$2,6 \cdot 10^{-5}$	201	$2,1 \cdot 10^{-4}$	177
PtCo/C + 2% TEA-PS. BF ₄	$1,2 \cdot 10^{-5}$	151	$2,2 \cdot 10^{-4}$	189

PtCo/C + 1% C ₁₆ MI.CF ₃ SO ₃	8 10 ⁻⁶	155	2,2 10 ⁻⁴	214
PtCo/C + 1% C ₁₆ MI.CF ₃ SO ₃	5,8 10 ⁻⁶	147	1,8 10 ⁻⁴	203

A análise dos parâmetros cinéticos obtidos a partir dos gráficos de Tafel para rotação de 1600 rpm, em todas as TPCCs, os valores de b são mais próximos a 120 mV dec⁻¹, apresentados na Tabela 1. Esse comportamento indica que a etapa determinante da velocidade de reação é aproximadamente a mesma para todas as tintas catalíticas, e que ocorre a adsorção do O₂ com transferência do primeiro elétron em sobrepotenciais elevados (Holewinski, Linic, 2024).

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como foco o desenvolvimento e a avaliação de tintas baseadas em platina-cobalto suportados em carbono (PtCo/C), com o objetivo de avaliar a atividade catalítica para reação de redução de oxigênio (RRO). Por meio do uso de líquidos iônicos em diferentes concentrações na formulação de tintas catalíticas.

Os resultados obtidos indicam que concentrações controladas de líquidos iônicos podem contribuir positivamente para o desempenho dos eletrodos, enquanto concentrações elevadas tendem a reduzir a eficiência ao bloquear os sítios ativos. Uma vez que a utilização de líquido iônico em concentrações de 10% e 15% apresentaram baixa atividade catalítica, já em concentrações menores, com 1% e 2% apresentaram maiores atividade catalítica, especificamente a tinta com presença de Nafion e 1% de TEA-PS.BF₄, o que demonstrando aumento de 41% na EASA em comparação ao PtCo/C também com Nafion.

Já na avaliação para RRO, por meio da voltametria de varredura linear observou-se que as tintas contendo PtCo/C com Nafion, PtCo/C + 1% de TEA-PS.BF₄ e PtCo/C + 1% C₁₆MI.CF₃SO₃ com Nafion apresentam a rota de redução de 4 elétrons, com redução direta a H₂O.

Esses resultados indicam que em concentrações altas o líquido iônico pode cobrir os sítios ativos catalíticos disponíveis para as reações eletroquímicas e resultar na diminuição da eficiência, tanto para EASA, quanto para RRO. Dessa forma, este estudo contribui para o entendimento dos parâmetros que influenciam as condições de preparação nas tintas catalíticas.

REFERÊNCIAS

- AILI, D. et al. From polybenzimidazoles to polybenzimidazoliums and polybenzimidazolides. *Journal of Material Chemistry A*, v. 26, 2020.
- ANASTASIJEVIĆ, N. A.; VESOVIĆ, V.; ADŽIĆ, R. R. Determination of the kinetic parameters of the oxygen reduction reaction using the rotating ring-disk electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, [s. l.], v. 229, n. 1–2, p. 305–316, 1987.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- BAYAT, R. et al. Synthesis and applications of highly stable silane modified reduced graphene oxide supported cobalt based platinum nanoparticle for anodic part of direct methanol fuel cells. ***International Journal of Hydrogen Energy***, 2023.
- BEZERRA, F. D. Hidrogênio verde: nasce um gigante no setor de energia. *ETENE*, n. 212, 2021.
- CHAI SUBANAN, N. et al. Effect of heat-treatment on the performance of PtM/C (M ¼ Cr, Pd, Co) catalysts towards the oxygen reduction reaction in PEM fuel cell. *Energy*, v. 127, p. 454-461, 2017.
- CHANDAN, A. et al. High Temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) – A review. ***Journal of Power Sources***, v. 231, p. 264-278, 2013.
- CHEN, H. et al. Pt-Co Electrocatalysts: Syntheses, Morphologies, and Applications. *Small*, 18, 2204100, 2022.
- CHOI, S. I. et al. Composition-controlled PtCo Alloy Nanocubes with Tuned Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction. ***ACS Applied Materials and Interfaces***, v.4, p. 6228-6234, 2012.
- FIEGENBAUM, F. et al. Hydrogen production by water electrolysis using tetra-alkyl-ammonium-sulfonic acid ionic liquid electrolytes. ***Journal of Power Sources***, v. 243, p. 822-825, 2013.
- GALVÃO, D. F. et al. Preparation of PBI membranes with controlled thickness for use in PEMFCs and the impact on water and phosphoric acid uptake.
- GUHA, A. et al. Surface-modified carbons as platinum catalyst support for PEM fuel cells. ***Carbon*** 45, p. 1506-1517, 2007.
- HOLEWINSKI, A.; LINIC, S. Elementary Mechanisms in Electrocatalysis: Revisiting the ORR Tafel Slope. *Journal of The Electrochemical Society*, [s. l.], v. 159, n. 11, p. H864–H870, 2012.a, RS, 2024.
- HUANG, K. et al. Improve the Activity and Stability of PtCo/C Catalyst by Ionic Liquid in Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 169, p. 10, 2022.
- JAYAWICKRAMA, S. M. et al. Effect of a polybenzimidazole coating on carbon supports for ionomer content optimization in Polymer electrolyte membrane fuel cells. ***Journal of Power Sources***, v. 496, 2021.
- JINNOUCHI, R. et al. The role of oxygen-permeable ionomer for polymer electrolyte fuel cells. *Nature Communications*, v. 12, n. 4956, 2021.

KIM, D. H. et al. Unveiling the resistance component on fuel cell electrodes by ionic liquid adsorbed PtCo/C catalyst through distribution of relaxation time. *Applied Surface Science*, v. 657, p. 12, 2024.

LIMA, D. W. et al. PtNi and PtMo nanoparticles as efficient catalysts using TEA-PS.BF₄ ionic liquid as electrolyte towards HER. *International Journal of Hydrogen Energy*. v, 42, p. 5676-5683, 2017.

LARA, D. M.; RITCHER, M. F. Hidrogênio verde: a fonte de energia do futuro. *Novos Cadernos NAEA*, v. 26, n. 1, p. 413 - 436, 2023.

LIU, W. et al. Ionic liquid modified fct-PtCo/C@ILs as high activity and durability electrocatalyst for oxygen reduction reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, p. 6312-6322, 2022.

MORAWSKA, K.; WARDAK, C. Application of ionic liquids in ion-selective electrodes and reference electrodes: A review. *ChemPhysChem*, v. 25, p. 16. 2024.

MUKERJEE, S.; SRINIVASAN, S. Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Electroanal. Chem.*, v. 357, p. 201-224, 1993.

MURUGAIAH, D. K.; SHAHGALDI, S. Recent progress in understanding the dispersion stability of catalyst ink for proton exchange membrane fuel cell and water electrolyzer . *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 66, p. 156-169, 2024.

NAÇÕES UNIDAS BRASIL. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br>. Acesso em: 24 de fev de 2025.

OPALLO, M., LESNIEWSKI, A. A review on electrodes modified with ionic liquids. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 656. p. 2-16, 2011.

PERLES, C. E. Propriedades Físico-Químicas relacionadas ao desenvolvimento de membranas de Nafion para aplicações em Células a Combustível do tipo PEMFC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n 4, p. 281-288, 2008.

PEREIRA JUNIOR, I. C. Tecnologia do hidrogênio: Carvões de biomassa como suporte de nanopartículas de Pd aplicados em eletrocatalise. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Escola de Química e Alimentos). Santo Antônio da Patrulha, RS, 2024.

PORTAL DE EDUCAÇÃO AMBIENTAL. O que são os ODS e o que você tem a ver com isso?. Disponível em: <https://semil.sp.gov.br/educacaoambiental/2023/09/o-que-sao-os-ods-e-o-que-voce-tem-a-ver-com-isso/>. Acesso em: 25/09/2024.

RIBEIRO, M. M. S. et al. State of the art of the use of fuel cells for hybrid electric propulsion in aircraft. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, v. 08, n. 07, 2022.

SILVA, F. T. da. Catalisadores Pt/C, PtNi/C e PtMo/C modificados com líquido iônico para aplicação em células a combustível. 2014. 151 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

SILVEIRA, C. S.; OLIVEIRA, L. Análise do mercado de carbono no Brasil: histórico e desenvolvimento. *Novos Cadernos NAEA*, Belém, v. 24, n. 3, p. 11-31, 2021.

SETHURAMAN, V. A. et al. Hydrogen Peroxide Formation Rates in a PEMFC Anode and Cathode: Effect of Humidity and Temperature. *Journal of The Electrochemical Society*, [s. l.], v. 155, n. 1, p. B50–B57, 2008.

SGARBI, R. et al. Oxygen reduction reaction mechanism and kinetics on M-N_xC_y and M@N-C active sites present in model M-N-C catalysts under alkaline and acidic conditions. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 25, p. 45–56, 2021

SNYDER J. LIVI K. ERLEBACHER J. Oxygen reduction reaction performance of [MTBD][beti]-Encapsulated nanoporous NiPt alloy nanoparticles. *Adv Funct Mater*, v. 23, p. 549-501, 2013.

TICIANELLI, E. A., CAMARA, G. A., SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. *Química Nova*, v. 28, n. 4, p. 664-669, 2005.

TELLEZ-CRUZ, M. M. et al. Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs): Advances and Challenges. *Polymers*, 13, 3064, 2021.

TROMBETA, F. et al. C₁₆MI.OTf ionic liquido n Pt/C and PtMo/C anodes improves the PEMFC performance. **International Journal of Hydrogen Energy XXX**, p. 1-9, 2018.

VARGAS, R. A. et al. Hidrogênio: O vetor energético do futuro?. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, p. 13, 2006.

VINAYAN, B. P. et al. Catalytic activity of platinum-cobalt alloy nanoparticles decorated functionalized multiwalled carbon nanotubes for oxygen reduction reaction in PEMFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 412-421, 2012.

XU, W.; SCOTT, K. The effects of ionomer content on PEM water electrolyser membrane electrode assembly performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 12029-12037, 2010.

ZAGORAIYOU, E. et al. Development of Pt-Co catalyst supported on carbon nanotubes using the polyol method – tuning the conditions for optimum Properties. **Materials Today Chemistry**, v. 16, 2020.

ZANCHET, L. et al. Improving Nafion/zeolite nanocomposite with a CF₃SO₃ based ionic liquid for PEMFC application. *Ionics*, v. 27, p. 2027-2036, 2021.

ZIGNANI, S. C.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Stability of Pt–Ni/C (1:1) and Pt/C electrocatalysts as cathode materials for polymer electrolyte fuel cells: Effect of ageing tests. **Journal of Power Sources**, v. 191, n. 2, p. 344–350, jun. 2009.