



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL
CAMPUS ARAPIRACA
QUÍMICA - LICENCIATURA

STEFANY DOMINGOS DOS SANTOS

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE Pt-Rh E Pt-Rh-Ni APLICADAS À ELETRO-
OXIDAÇÃO DE METANOL E MONÓXIDO DE CARBONO**

ARAPIRACA

2023

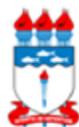
Stefany Domingos dos Santos

Síntese de nanopartículas de Pt-Rh e Pt-Rh-Ni aplicadas à eletrooxidação de metanol e monóxido de carbono

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC), apresentado ao curso de Química Licenciatura da Universidade Federal de Alagoas – *Campus* de Arapiraca como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciada em Química.

Orientador: Prof. Dr. Vinicius Del Colle

Arapiraca
2023



Universidade Federal de Alagoas – UFAL
Campus Arapiraca
Biblioteca Setorial *Campus Arapiraca* - BSCA

S237s Santos, Stefany Domingos dos
Síntese de nanopartículas de Pt-Rh e Pt-Rh-Ni aplicadas à eletro-oxidação de metanol e monóxido de carbono [recurso eletrônico] / Stefany Domingos dos Santos. – Arapiraca, 2023.
40 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Vinícius Del Colle.
Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) - Universidade Federal de Alagoas, *Campus Arapiraca*, Arapiraca, 2023.
Disponível em: Universidade Digital (UD) – UFAL (*Campus Arapiraca*).
Referências: f. 38-40.

1. Síntese de nanopartículas. 2. Eletro-oxidação - etanol. 3. Monóxido de carbono.
I. Del Colle, Vinícius. II. Título.

CDU 54

Stefany Domingos dos Santos

Síntese de nanopartículas de Pt-Rh e Pt-Rh-Ni aplicadas à eletrooxidação de metanol e monóxido de carbono

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC), apresentado ao curso de Química Licenciatura da Universidade Federal de Alagoas – *Campus* de Arapiraca como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciada em Química.

Data da Aprovação: 05/04/2023.

Banca Examinadora

Documento assinado digitalmente
 VINICIUS DEL COLLE
Data: 01/05/2023 10:53:48-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Vinicius Del Colle
Universidade Federal de Alagoas - UFAL
Campus de Arapiraca
(Orientador)

Documento assinado digitalmente
 JOAO PAULO TENORIO DA SILVA SANTOS
Data: 01/05/2023 12:17:29-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. João Paulo Tenório da Silva Santos
Universidade Federal de Alagoas - UFAL
Campus de Arapiraca
(Examinador)

Documento assinado digitalmente
 ADEILDO JUNIOR DE OLIVEIRA
Data: 01/05/2023 12:37:48-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Adeildo Junior de Oliveira
Universidade Federal de Alagoas - UFAL
Campus de Arapiraca
(Examinador)

Dedico este trabalho aos meus pais, Gildo Augusto dos Santos e Analucia Maria Santos Domingos, seres amorosos, humildes, batalhadores; aos meus irmãos, Felipe Domingos dos Santos e João Pedro Domingos dos Santos, por tornarem meus dias mais leves e divertidos, e aos meus amigos(as) que tanto torceram por mim.

A todos os professores, da alfabetização, Ensino Fundamental, Ensino Médio e da UFAL, por todas as contribuições e motivações dedicadas à minha formação.

AGRADECIMENTOS

Sou grata, primeiramente à Deus, pelo dom da vida, por seu amor, cuidados e fortalecimentos diários. Obrigada, Deus, por me dar forças, por me capacitar e me inspirar a ser uma pessoa melhor a cada dia, sem Ti, eu nada seria.

Aos meus pais, Gildo Augusto dos Santos e Analucia Maria Santos Domingos, meus maiores e eternos incentivadores. Os quais não mediram esforços para me proporcionar a melhor criação (repleta de amor, cuidados, valores e união), vocês me fizeram acreditar na educação como a principal forma de transformação da realidade e como esperança de um futuro melhor. Gratidão pelos conselhos, abraços e companheirismo, por vibrarem comigo durante as conquistas, animarem e cuidarem de mim em dias difíceis, se emocionarem comigo, por todos os ensinamentos, eu sou grata. É impossível colocar em palavras o quanto vocês significam para mim, o quanto os amo e como são essenciais na minha vida.

Aos meus irmãos, Felipe, meu motorista oficial durante as idas e vindas para as aulas e estágios, e João Pedro, pelos abraços e carinho diários. Obrigada à ambos, por serem os melhores irmãos que eu poderia ter.

A minha família de um modo geral, pelo incentivo e por me ajudar na realização dessa nova etapa. Agradeço pela colaboração em cada etapa da graduação.

Ao meu orientador Prof. Dr. Vinicius Del Colle pela oportunidade de fazer parte do seu projeto PIBIC, por todo o incentivo, ensinamentos, ajuda e paciência comigo.

Agradeço ao meu amigo José Wilker Germano (ser humaninho que a ufal me presenteou) por vir acompanhando minha jornada acadêmica desde o 4º período, por ouvir meus desabafos, medos e inseguranças, transformando todo o caos em palavras de conforto, incentivo e segurança. Obrigada por se fazer tão presente em minha vida, apoiar meus sonhos, não me deixar desistir, por me aguentar nos momentos que nem eu mesma me aguento, compreender e acreditar na minha capacidade.

Aos meus amigos, Alice dos Santos e José Willames (meu trio em praticamente todos os desafios enfrentados) os quais tornaram as dificuldades menos pesadas e os dias na universidade mais alegres. Gratidão à Deus pelo trio maravilhoso do qual fiz parte.

Aos meus amigos e aos orientadores dos grupos de estudo/pesquisa, assim como projetos dos quais participei, em especial aos do PIBID e PIBIC, por toda troca de experiências, construção de conhecimento e ações realizadas.

Agradeço a minha amiga de longa data, Ana Paula Almeida, pela amizade e companheirismo durante os Ensinos Fundamental, Médio e Superior, sempre se fazendo

presente na minha vida.

A todos os meus colegas de sala, em especial as meninas Driely e Daniele.

A UFAL por me proporcionar experiências valiosas pela formação e todo conhecimento adquirido.

A todos os Professores e técnicos do curso de Química, pelos ensinamentos partilhados, conselhos, aulas de laboratório e pela vivência em sala de aula, por propor problemas e me instigar a refletir sobre quais os caminhos para solucionar os mesmos, por me fazer enxergar a realidade e dar coragem para melhorá-la. Obrigada por me levarem a lugares até então inimagináveis, através desse mundo tão vasto e incrível que compõe a Química.

Mesmo quando tudo parecer desabar, cabe a mim decidir entre rir ou chorar, ir ou ficar, desistir ou lutar; porque descobri, no caminho incerto da vida, que o mais importante é o DECIDIR.

Cora Coralina

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo a síntese e as caracterizações físicas e eletroquímicas das nanopartículas de Pt-Rh/C e Pt-Rh-Ni/C na eletro-oxidação de metanol (MeOH) e monóxido de carbono (CO). As nanopartículas de Pt-Rh/C, Pt-Rh-Ni/C (com razões de massa 5:5, 5:15 e 5:5:10), respectivamente, foram sintetizadas por meio do método de redução química usando boro-hidreto de sódio (NaBH₄) como agente redutor. Nas caracterizações físicas usando o método de difração de raios-X revelou distorções nos parâmetros da rede da Pt, devido aos diferentes raios atômicos dos substituintes Rh e Ni do átomo de Pt na estrutura da liga. Com as análises de microscopia eletrônica de transmissão foram identificadas que as nanopartículas estão distribuídas em formas de ilhas, em aglomerados de várias nanopartículas, com formas esféricas e tamanhos de partícula de 4,5 nm. Com as caracterizações eletroquímicas usando o método de voltametria cíclica (VC) e a cronoamperometria em meio ácido (H₂SO₄) mais (MeOH) e (MeOH), foi observado que entre os eletrocatalisadores analisados o de Pt(5)-Rh(5)/C apresenta maior estabilidade e potencial de pico. No entanto o que apresenta a maior área superficial eletroativa é o Pt(5)-Rh(15)/C .

Palavras Chaves: síntese de nanopartículas; eletro-oxidação de metanol; monóxido de carbono; caracterizações físicas e eletroquímicas.

ABSTRACT

The present work provides evidence of the effects of morphological changes on the surface of Pt-Rh and Pt-Rh-Ni electrocatalysts on the electrooxidation of methanol (MeOH) and carbon monoxide (CO). The Pt-Rh, Pt-Rh-Ni nanoparticles (with mass ratios 5:5, 5:15 and 5:5:10), respectively, were synthesized by chemical reduction method using sodium borohydride (NaBH₄) as reducing agent. x-ray diffraction characterization revealed distortions in the Pt network parameters due to the different radii of the Rh and Ni substituents of the Pt atom in the alloy structure. Transmission electron microscopy analyses indicated that the nanoparticles were distributed in island-like shapes, in clusters of several nanoparticles, with spherical shapes and particle sizes of 2.5 to 4.5 nm. With cyclic voltammetry (VC) and chronoamperometry in acidic medium H₂SO₄ + MeOH, it was observed that among the electrocatalysts analyzed the Pt(5)-Rh(5)/C presents greater stability and considerable increase in peak potential. However catalyst that presents the highest ECSA is Pt(5)-Rh(15)/C.

Keywords: synthesis of nanoparticles; electro-oxidation of methanol; carbon monoxide; physical and electrochemical characterizations.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema de uma célula a combustível.....	15
Figura 2 - Padrão de difração de raios-X para os catalisadores Pt/C comercial, Pt(5)-Rh(5)/C, Pt(5)-Rh(15)/C e Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C.....	26
Figura 3 - (a,b) imagens TEM de Pt(5)-Rh(15)/C, (d,e) imagens TEM de Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C em diferentes ampliações, (c e f) histograma de distribuição de tamanho de partícula para Pt(5)-Rh(15)/C, Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C, respectivamente (g e h) imagens HAADF-STEM de Pt(5)-Rh(15)/C e Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C.....	28
Figura 4 - Voltamogramas cíclicos de (a) ciclo 1 e (b) ciclo 50 em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ a 50 mV s ⁻¹ para catalisadores de Pt(5)-Rh(5)/C, Pt(5)-Rh(15)/C e Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C.....	29
Figura 5 - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores Pt(5)-Rh(5)/C, Pt(5)-Rh(15)/C e Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C, (a) Ciclo 1 e (b) ciclo 50 em solução de metanol 0,5 mol L ⁻¹ + 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ . 50 mV s ⁻¹	31
Figura 6 - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores antes e após a oxidação do metanol (a) Pt(5)-Rh(5)/C (b) Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C e (c) Pt(5)-Rh(15)/C.....	32
Figura 7 – Voltamogramas cíclicos obtidos para: a) VC da oxidação de CO e b) VC após a remoção de CO, para os seguintes catalisadores: Pt(5)-Rh(5), Pt(5)-Rh(15) e Pt(5)-Rh(5)-Ni(10) em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ a 50 mV s ⁻¹	33
Figura 8- Perfis cronoamperométricos para os catalisadores Pt(5)Rh(5)/C, Pt(5)Rh(5)Ni(10)/C e Pt(5)Rh(15)/C registrados em 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ + 0,5 mol L ⁻¹ de metanol a potenciais (a, b) 0,5; (c, d) 0,6; (e,f) 0,7 e (g, h) 0,8 V por 10 min.....	35

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Resumo sobre os principais tipos de células à combustível.....	16
Quadro 2 - Composição dos catalisadores Pt(5)-Rh(5)/C, Pt(5)-Rh(15)/C, Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C e carga metálica obtida a partir de dados SEM-EDX e TGA, respectivamente.....	25
Quadro 3 - Tamanho de partícula determinado por TEM, tamanho médio de cristalito de Scherrer e parâmetros de rede estimados por dados XRD.....	29
Quadro 4 - Parâmetro eletroquímicos da reação de eletro-oxidação de metanol.....	32
Quadro 5 - Valores de potencial de pico obtidos por teste de cronoamperometria de 0,5 a 0,8 V no 1° e no 50° ciclo.....	36

LISTA ABREVIATURAS E SIGLAS

CA	Cronoamperometria
DRX	Difração de raios-X
EDX	Espectrometria de dispersão de raios-X
EOR	Reação de oxidação de etanol
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
NPs	Nanopartículas
TGA	Análises termogravimétricas

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
2.1	Células à Combustível.....	15
2.2	Eletro-oxidação de metanol (MeOH).....	17
2.3	Eletrocatalisador.....	19
2.4	Nanopartículas.....	20
3	OBJETIVOS.....	21
3.1	Objetivo Geral.....	21
3.2	Objetivos Específico.....	21
4	METODOLOGIA.....	22
4.1	Síntese das nanopartículas.....	22
4.2	Caracterização física.....	22
4.3	Caracterização eletroquímica.....	23
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
5.1	Caracterização Física.....	25
5.1.1	Energia dispersiva de raios-X, difração de raios-X e análises termogravimétrica.....	25
5.1.2	Microscopia eletrônica de transmissão.....	27
5.2	Caracterização eletroquímica.....	29
5.2.1	Voltametria cíclica.....	29
5.2.2	Eletro-oxidação de metanol.....	30
5.2.3	Eletro-oxidação de CO.....	33
5.2.4	Cronoamperometria.....	34
6	CONCLUSÃO.....	37
	REFERÊNCIAS.....	38

1 INTRODUÇÃO

São perceptíveis as rápidas e significativas mudanças que o mundo vem sofrendo nos mais diversos setores produtivos. Em uma conjuntura de aumentos constantes no preço do petróleo, de instabilidade política apresentada por algumas das principais nações produtoras, e de fortes problemas ambientais relacionados à sua produção e consumo, surge a energia renovável como uma importante alternativa no auxílio à solução dos problemas relacionados às questões de demanda energética mundial (BERMANN, 2008; KOH *et al.*, 2011).

Na busca de fontes de energia que possam amenizar problemas ambientais causados pelos derivados do petróleo, ainda utilizados como principal combustível em motores de explosão, interesse em sistemas que convertem energia química em elétrica de forma eficiente e limpa tem se tornado cada vez mais crescente. Dentre as alternativas encontradas atualmente, destacam-se as células a combustível, cujo desenvolvimento de tecnologia e funcionamento vem sendo alvo de estudos desde a década de 50 (PETRII *et al.*, 2019).

Células a combustível são dispositivos geradores de eletricidade e calor a partir de reações de redução e oxidação, por meio da transformação de energia química contida nos reagentes em energia elétrica (SANTOS, 2016). Os principais combustíveis usados nessas células, são os biocombustíveis metanol (MeOH), etanol (EtOH) e glicerol.

Em uma célula a combustível comercial, tanto no ânodo como no cátodo o catalisador se baseia principalmente em Pt pura e suas ligas PtM (liga de platina e outro metal), suportadas sobre carbono grafite. No entanto, alguns problemas devem ser levados em consideração: o baixo desempenho dos eletrocatalisadores utilizados no ânodo; baixa velocidade de oxidação do orgânico e “envenenamento” da superfície do eletrodo pela forte adsorção de monóxido de carbono e outros intermediários de reação não desejáveis, pois geram baixas quantidades de elétrons. Intermediários adsorvidos sobre a Pt faz com que sejam necessários potenciais elevados para oxidá-las, levando a uma perda gradual da atividade do eletrodo (PETRII *et al.*, 2019).

Na busca para desenvolver eletrocatalisadores altamente ativos e seletivos para a reação de oxidação do etanol (EOR) completo para dióxido de carbono (CO₂). Têm-se concentrado os estudos nas ligas de (Pt) com metais de transição altamente oxofílicos como rutênio (Ru), estanho (Sn), ródio (Rh) ou níquel (Ni), para a construção de eletrocatalisadores binários ou ternários para aumentar a atividade eletrocatalítica de Pt (COLLE *et al.*, 2013).

A combinação de Pt com Rh e Ni mostrou-se altamente promissora para a EOR (reação de oxidação de metanol) (SHEN *et al.*, 2014; ERINI *et al.*, 2017). A propriedade

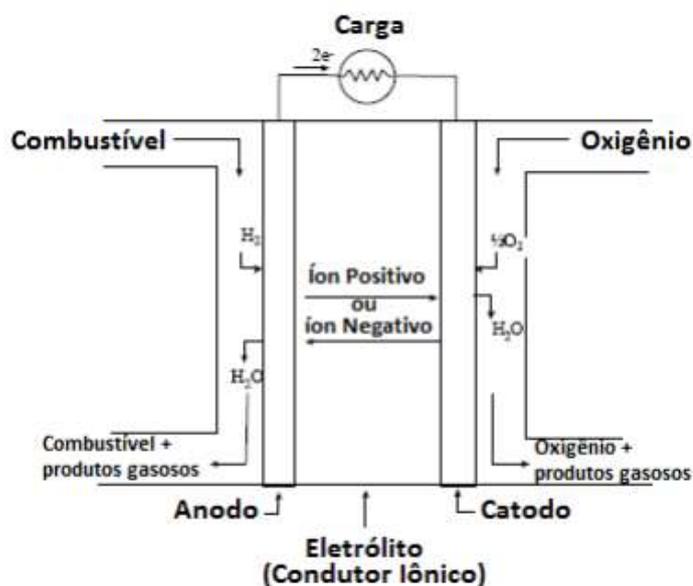
catalítica deste eletrocatalisador ternário foi atribuída ao efeito sinérgico entre os três constituintes. A Pt atua na desidrogenação do etanol (EtOH) adsorvido em sua superfície, enquanto o Rh favorece a clivagem da ligação C-C. O papel do Ni/NiO é fornecer grupos OH, a partir da dissociação de H₂O, para a oxidação de CO_{ads} e outros intermediários. Tendo em vista o alto favorecimento na eletro-oxidação do (EtOH), gerou-se o questionamento sobre a eficiência dos eletrocatalizadores de Pt-Rh e Pt-Rh-Ni em relação a oxidação do (MeOH).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Células a Combustível

As células a combustível são células onde a energia química é transformada em energia elétrica, por meio do aproveitamento da corrente gerada. A reação na célula é uma verdadeira combustão, na qual um combustível é oxidado e o oxigênio é reduzido (VILLULAS *et al.*, 2002; TICIANELLI *et al.*, 2005). A Figura 1 apresenta um esquema simples de uma célula que usa hidrogênio/oxigênio.

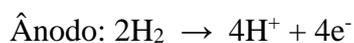
Figura 1- Esquema de uma célula a combustível.



Fonte: Adaptado de U.S DEPARTMENT OF ENERGY (2004).

O hidrogênio gasoso (o combustível) penetra através da estrutura porosa do ânodo, dissolve-se no eletrólito e reage nos sítios ativos da superfície do eletrodo, liberando elétrons e formando prótons (H^+). Os elétrons liberados na oxidação do hidrogênio chegam ao cátodo por meio do circuito externo e ali participam da reação de redução do oxigênio. Os prótons formados no ânodo são transportados ao cátodo, onde reagem formando o produto da reação global desse tipo de célula a combustível, água (VILLULAS *et al.*, 2002).

As equações químicas que representam as reações desse processo em meio ácido são apresentadas a seguir:



Quadro 1 - Resumo sobre os principais tipos de células à combustível.

Tipo	Eletrólito	Faixa de T. (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Alcalina (AFC)	KOH (OH)	60 – 90	- Alta eficiência (83% teórica).	-Sensível a CO ₂ -Gases ultrapuros, sem reforma do combustível.	-Espaçonaves, aplicações militares.
Membrana (PEMFC)	Polímero: Nafion® (H ₃ O ⁺)	80 – 90	-Altas densidades de corrente -Operação flexível.	-Custo da membrana e potência e eficiência - Contaminação do catalisador com CO.	-Veículos automotores e catalisador -Espaçonaves – Mobilidade.
Ácido fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₃ (H ₃ O ⁺)	160 – 200	-Maior desenvolvimento tecnológico -Controle da porosidade do eletrodo.	-Sensibilidade a CO -Eficiência limitada pela corrosão.	-Unidades estacionárias -Unidades estacionárias (100 kW a alguns MW) -Cogeração eletricidade/ calor.
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos Fundidos (CO ₃ ²⁻)	650 – 700	-Tolerância a CO/CO ₂ -Eletrodos à base de Ni.	-Problemas de materiais -Necessidade da reciclagem de CO ₂ -Interface trifásica de difícil controle.	-Unidades estacionárias de algumas centenas de kW -Cogeração eletricidade/ calor.
Cerâmicas (SOFC)	ZrO ₂ (O ₂ ⁻)	800 – 900	-Alta eficiência (cinética favorável) -A reforma do combustível pode ser feita na célula.	-Problemas de materiais -Expansão térmica -Necessidade de pré-reforma.	-Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW -Cogeração eletricidade/ calor.

Fonte: Adaptada de Santos (2016)

As células são classificadas de acordo com seu funcionamento e utilização, como

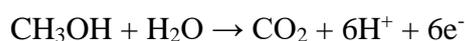
mostrado no Quadro 1. E subclassificadas de acordo com o tipo de combustível utilizado, como as células a metanol e etanol direto (DAFC). Na maioria das vezes, tais células são do tipo PEMFC nas quais metanol (DMFC), etanol (DEFC) e glicerol (DGFC), são usados diretamente, principalmente para aplicações portáteis. Para tais células, o eletrólito comumente usado é uma membrana hidratada de Nafion® (U.S DEPARTMENT OF ENERGY , 2004).

As células comerciais mais comuns são do tipo PEMFC e utilizam H₂ como combustível que alimenta o ânodo e O₂ como agente oxidante que alimenta o cátodo. Nestes dispositivos os catalisadores são compostos de nanopartículas (NPs) de Pt imobilizadas sobre carbono (Pt/C), este tipo de célula é considerado o mais indicado para pequenas plantas estacionárias e veículos automotores. Porém apresentam algumas desvantagens como: (i) dificuldades no armazenamento deste gás; (ii) uso apenas de H₂ com alto grau de pureza; (iii) uso indispensável de platina como eletrocatalisador; (iv) necessidade de reposição dos eletrodos devido a ocorrência de corrosão e (v) alto custo da membrana polimérica (HALL *et al.*, 1993)

2.2 Eletro-oxidação de metanol (MeOH)

De sua descoberta até hoje, o MeOH evoluiu e tende a se tornar uma das matérias-primas mais consumidas na indústria química, muito utilizado como solvente industrial, principalmente nas indústrias de plásticos, farmacológica, de produção de biodiesel e nas indústrias que se utilizam de extrações vegetais e animais em seus processos (SAITO *et al.*, 2000). Apesar de alguns desafios, como baixa estabilidade do catalisador e alto custo do dispositivo, MeOH já é utilizado em células a combustível para aparelhos portáteis, o que aumenta a autonomia do equipamento (ZHAO *et al.*, 2011; CHUNG *et al.*, 2014).

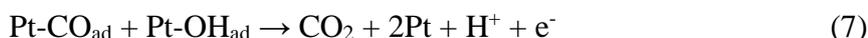
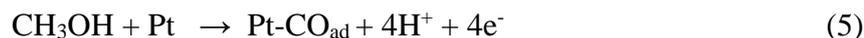
O uso de metanol apresenta vantagens frente à utilização de H₂ em células a combustível: pode ser produzido a partir da biomassa; apresenta baixa reatividade se comparada com o hidrogênio; é de fácil armazenamento e transporte; e apresenta maior rendimento teórico em relação a liberação de elétrons, já que produz 6 elétrons por molécula eletro-oxidado contra 2 elétrons por molécula de H₂ (SAITO *et al.*, 2000; ZHAO *et al.*, 2011), como mostra a seguinte equação:



Por outro lado, a eficiência da célula a combustível alimentada por MeOH é limitada pela baixa habilidade das NPs de Pt/C em converter MeOH a CO₂ em baixos potenciais. Desse modo a reação é conduzida para formação de intermediários parcialmente oxidados que se adsorvem sobre a superfície da Pt e impedem que o combustível se oxide, resultando em

envenenamento do catalisador (ROSSMEISL *et al.*, 2012).

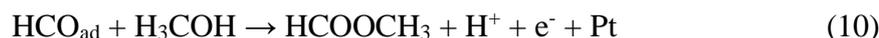
O mecanismo da reação para a oxidação eletroquímica do metanol ocorre em duas etapas, no qual a decomposição da molécula em CO adsorvido é indicada como a etapa indireta, enquanto a reação via intermediários solúveis está relacionada à via direta da reação (TRIPKOCIC *et al.*, 2019). As três principais reações são:



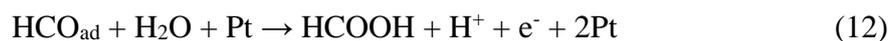
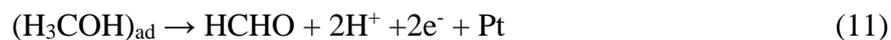
A primeira etapa da reação de oxidação de metanol ocorre pela sua adsorção na superfície da platina e subsequente a desidrogenação; (NAGAO, *et al.*, 2012; DELMONDE, *et al.*, 2014):



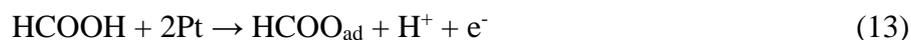
A seguir, ocorre o ataque nucleofílico do HCO adsorvido, produzindo metil formato (ABD-EL-LATIF, *et al.*, 2011):



As subsequentes etapas levam à formação de formaldeído e ácido fórmico, através da desidrogenação de metanol (reação 11) e reação entre HCO adsorvido e água (reação 12), respectivamente.



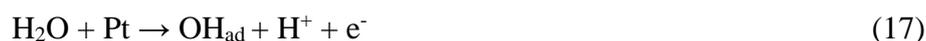
Então, os intermediários formados re-adsorvem na superfície:



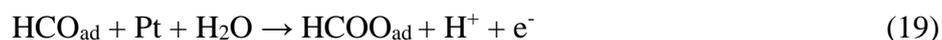
Monóxido de carbono adsorvido pode ser produzido, também, através de HCO adsorvido na superfície:



Espécies de OH adsorvidas através da água, participam da oxidação de CO adsorvido, na etapa de Langmuir-Hinshelwood (etapa 18)



O formato adsorvido na superfície da Pt participa da rota não paralela para produzir, enfim, CO₂.



2.3 Eletrocatalisador

Historicamente, o termo "eletrocatalise" foi usado pela primeira vez por Gurb, em 1963, em um estudo de células a combustível. Entretanto, a primeira interpretação da eletrocatalise foi feita por Horiuti e Polanyi conforme Bockris e Mineski, que pode ser definido como a aceleração de uma reação de eletrodo por uma substância que não é consumida na reação global e que essa substância cataliticamente ativa é, geralmente, a superfície do eletrodo.

Define-se portanto, como eletrocatalisador a substância responsável pela aceleração de uma reação com, no mínimo, uma etapa eletroquímica.

O eletrocatalisador pode ser classificado como catalisador heterogêneo devido ao fato de que, no mínimo, uma etapa da reação eletroquímica ocorre na interface eletrólito/eletrodo. Em uma dada combinação eletrólito/eletrodo e diferença de potencial, especificamente as propriedades da superfície do eletrodo afetam as taxas da reação global (CARDOSO, 2012).

Nas células a combustível o metal mais utilizado na confecção de eletrocatalisador é a (Pt) devido às suas propriedades catalíticas. Entretanto, pesquisas nessa área têm demonstrado a necessidade de se adicionar outros metais à Pt, como Rutênio (Ru) (COLLE *et al.*, 2003); Ósmio (Os) (SANTOS *et al.*, 2007); Ródio (Rh) (SOUZA *et al.*, 2002) e Estanho (Sn) (COLLE *et al.*, 2011), a fim de se melhorar a atividade catalítica e para facilitar a oxidação do EtOH a

potenciais mais baixos. O aumento da atividade catalítica sobre esses eletrodos modificados deve-se ao fato que tais metais adicionados à Pt promovem a transferência de espécies oxigenadas para a molécula orgânica adsorvida através de um mecanismo bifuncional, facilitando a oxidação em potenciais mais baixos. A oxidação do orgânico ocorre sobre catalisadores cujo metal está disperso como nanopartículas sobre uma matriz de carbono grafite. Ademais, observa-se que quando associados à Pt, esses metais modificam a densidade eletrônica (VIGIER *et al.*, 2003), fazendo com que diminua a energia de adsorção das espécies orgânicas sobre os eletrodos e favorecendo a quebra da ligação C-C da molécula orgânica.

2.4 Nanopartículas

Não há uma definição internacional consensual do que é uma nanopartícula, porém na escala das nanopartículas, as suas propriedades físicas e químicas, são diferentes das propriedades do material de origem. Por esse motivo o tamanho das mesmas se mostra de elevada importância para a definição de suas aplicações, pois os nanomateriais possuem uma grande área superficial que por sua vez é responsável por diversas propriedades no mundo nanométrico. O uso de materiais nanoparticulados é amplamente empregado em eletrocatalise (ZHANG *et al.*, 2018; RIZO *et al.*, 2019). Os usos deles retratam as condições práticas de células à combustível de oxidação de álcool. Desta forma, a síntese de nanopartículas de metais como Rh, Pt e Níquel (Ni) tem se mostrado eficiente em reações de oxidação de pequenas moléculas orgânicas. O uso de Níquel é uma alternativa no sentido de minimizar o uso de metais nobres como Pt e Rh e, assim, promover maior resistência e durabilidade ao catalisador. Alguns estudos têm mostrado que há significativo ganho em densidades de corrente quando Ni é adicionado a metais nobres, principalmente, por ser um metal mais resistente à dissolução durante as ciclagens eletroquímicas em meio ácido (COVIELLO; CASELLA, 2018). Portanto, um material composto de Ni, Pt e Rh pode trazer maiores entendimentos sobre que tipo de intermediários de reação são formados durante a reação de eletro-oxidação de metanol.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Sintetizar e analisar as caracterizações físicas e eletroquímicas das nanopartículas de Pt-Rh/C e Pt-Rh-Ni/C na eletro-oxidação de metanol (MeOH) e monóxido de carbono (CO).

3.2 Objetivos Específicos

- A. Sintetizar nanopartículas de Pt-Rh e Pt-Rh-Ni;
- B. Realizar caracterização física das nanopartículas por raios-X, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de transmissão;
- C. Executar caracterização eletroquímica das nanopartículas de Pt-Rh e Pt-Rh-Ni e aplicação na reação de eletro-oxidação de MeOH e CO.

4 METODOLOGIA

As sínteses das nanopartículas e análises físicas: análises termogravimétricas (TGA), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram realizadas no Instituto de Química de São Carlos – USP. E as análises eletroquímicas: voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria (CA) foram realizadas no laboratório de eletroquímica no Campus Arapiraca da Universidade Federal de Alagoas – UFAL.

4.1 Síntese das nanopartículas

As nanopartículas de Pt-Rh e Pt-Rh -Ni (com razão de massa de Pt:Rh de 50:50 e 25:75 e Pt-Rh-Ni de 25:25:50) denominados por Pt(5)-Rh(5)/C e Pt(5)-Rh(15)/C e Pt(5)-Rh(5)-Ni(10), foram preparadas pela deposição sequencial de níquel, platina e ródio no Pérolas de negro de carbono usando boro-hidreto de sódio como agente redutor.

NiCl₂ 6H₂O foi dissolvido em 1 L de água ultrapura e agitado por 30 min. Uma recém solução preparada de NaBH₄ 0,03 mol L⁻¹ foi cuidadosamente adicionada à solução para obter uma razão molar de 3: 1 entre NaBH₄ e os metais. A solução mudou imediatamente a cor de ligeiramente avermelhado/amarelo (cor dos precursores) para negro após boro-hidreto de sódio ser adicionado, devido à redução dos íons metálicos por NaBH₄. A solução foi agitada durante 3h. Uma quantidade adequada de solução de H₂PtCl₆.6H₂O (10⁻³ mol L⁻¹) foi adicionado à solução, e a platina foi reduzida. A solução foi agitada por 3h. Posteriormente, RhCl₃ foi adicionado à solução e reduzido pela solução de boro-hidreto (ALMEIDA, *et al.*, 2020).

Por fim, foi adicionado carbono à solução, tal qual foi mantida em suspensão sob agitação por 24h, garantindo a deposição das nanopartículas no suporte de carbono. O pó obtido foi recuperado por filtração, lavado com água ultrapura e seco em estufa a 70°C por 4h.

4.2 Caracterização física

As cargas totais dos metais presentes nos catalisadores de Pt-Rh/C e Pt-Rh-Ni/C foram determinados por análise termogravimétrica (TGA) usando um instrumento SDT Q600 TGA/DSC (TA Instruments). 3,5 mg de cada amostra foram aquecidos em uma atmosfera de ar sintético da temperatura ambiente a 1000°C a uma taxa de 10°C min⁻¹. A taxa de fluxo de gás foi de 50 mL min⁻¹.

A estrutura cristalina foi determinada por análises de difração de raios X (DRX) realizadas em um difratômetro BRUKER modelo D8 ADVANCE, operando com Cu K α radiação ($\lambda = 0,15406$ nm). Os padrões de difração foram registrados a cada 2 θ ângulos de 20

a 90, com uma taxa de varredura de 2° min^{-1} . O difratômetro de pó operou com potência de 1600 kW, tensão de 40 kV e corrente de 40 A. As composições cristalográficas dos catalisadores através da comparação do programa X'Pert HighScore Plus com os padrões de referência do banco de dados do Joint Committee of Powder Diffraction Data Standards (JCPDS). O programa X'Pert HighScore Plus também foi usado para o procedimento de refinamento Rietveld.

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram realizadas em um FEI TECNAI G² Microscópio eletrônico F20 HRTEM operado a 200 kV. Os valores de tamanho médio das nanopartículas foram obtidos usando o software ImageJ. Para as medições TEM, uma alíquota de (10 μL) da dispersão de nanopartículas foi acomodada em uma grade de cobre revestida com carbono de 3 mm, e a amostra foi seca sob vácuo à temperatura ambiente.

As medições de espectrometria de raios-X de dispersão de energia (EDX) foram realizadas em um EDX LINK ANALYTICAL (série de sistemas Ísis 300) com um detector SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II com resolução de 133 eV a 5,9 keV e 10 mm² de área, acoplado a um microscópio eletrônico ZEISS LEO 440 (Cambridge, Inglaterra). Foi usado o Co para calibração, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, tempo morto de 30%, corrente de 2,82 A e sonda I de 2,5 nA. A área de amostra analisada foi 320 x 320 μm .

4.3 Caracterização Eletroquímica

As medições eletroquímicas foram realizadas em um Pyrex® célula de vidro de borossilicato com três eletrodos. Um eletrodo de hidrogênio dentro de um capilar Luggin preenchido com a solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e um fio espiral de platina foi usado como referência e uma pequena barra de grafite como contra eletrodo. Os potenciais relatados neste trabalho são expressos na escala do eletrodo reversível de hidrogênio (ERH). Um suporte de carbono vítreo (GC) de área geométrica de 0,0707 cm² determinada com parcmetro foi usado como suporte para a fixação das nanopartículas. Antes de cada medição, o eletrodo de carbono vítreo foi polido com uma solução aquosa de alumina (Al₂O₃) e depois lavado com água ultrapura e, assim, coberto com uma fina camada de suspensão composta pelas nanopartículas sintetizadas.

Para a preparação da camada catalítica, 3 mg de catalisador foi misturada com 30 μL de Nafion® e 1000 μL de 2-propanol seguido de agitação sônica com um tempo mínimo de 15 min até que uma tinta preta homogênea formasse. Então, duas alíquotas de 5 μL desta suspensão foi depositada na superfície do eletrodo GC. O eletrodo foi seco à temperatura ambiente.

Os testes eletroquímicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato Autolab Modelo PGSTAT 302N (Eco Chemie BV, The Netherlands) acoplado a um notebook com o software NOVA. Todos esses experimentos foram realizados em uma solução de metanol 0,5 mol L⁻¹ mais H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Nitrogênio de alta pureza (99,999%) foi borbulhado em todas as soluções por 10 min antes de iniciar cada teste eletroquímico. Os experimentos de voltamétrica cíclica foram realizados entre 0,05 e 1,30 V a uma velocidade de 50 mV s⁻¹. Para avaliar o comportamento de cada catalisador na ausência e presença de metanol. Os experimentos cronoamperométricos foram realizados aplicando diferentes potenciais de 0,5 a 0,8 V por 2400 s. Densidades de corrente de massa (mA mg⁻¹ Pt-Rh-Ni) foram obtidos a corrente pela quantidade de metais presente em cada amostra (ALMEIDA *et al.*, 2020).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização Física

5.1.1 Energia dispersiva de raios-X, Difração de raios-X e Análises termogravimétrica

Os eletrocatalisadores preparados pelo método de deposição sequencial de Ni, Rh e Pt foram caracterizados por meio das técnicas de EDX, DRX e TGA. A partir dos dados de EDX foram obtidas as composições experimentais dos catalisadores, por meio de DRX foi possível calcular os parâmetros de rede cristalina e os tamanhos médios de cristalito para diferentes planos cristalográficos e com os dados obtidos com TGA foram determinadas as cargas de metais em cada catalisador.

O Quadro 2 apresenta as razões elementares de Pt-Rh e Pt-Rh-Ni obtidas a partir de medições TEM-EDX. Salienta-se que essas razões elementares se aproximam das nominais, comprovando a viabilidade do método de síntese adotado. A rápida diferença entre o percentual de Rh nominal e o obtido pelo EDX pode ser atribuída ao fato, relatado por (ALMEIDA *et al.*, 2020), o qual o Rh apresenta uma maior dificuldade de oxidação do que a Pt.

Quadro 2 - Composição dos catalisadores Pt(5)-Rh(5)/C, Pt(5)-Rh(15)/C, Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C e carga metálica obtida a partir de dados SEM-EDX e TGA, respectivamente.

Catalisador	Nominal (% em peso)				Obtido por EDX (% em peso)				Carga metálica / % (TGA)
	C	Pt	Rh	Ni	C	Pt	Rh	Ni	
Pt(5)-Rh(5)/C	90	5	5	0	88.78 (±0.864)	7.35 (±0.325)	3.873 (±0.575)	0	12.76
Pt(5)-Rh(15)/C	80	5	15	0	80.29 (±1.632)	6.68 (±0.538)	13.03 (±1.104)	0	23.75
Ni(10)-Pt(5)-Rh(5)/C	80	5	5	10	77.74 (±1.247)	6.603 (±0.311)	4.007 (±0.112)	11.65 (±1.173)	21.65
Pt/C JM	80	20	0	0	-	-	-	-	23.75

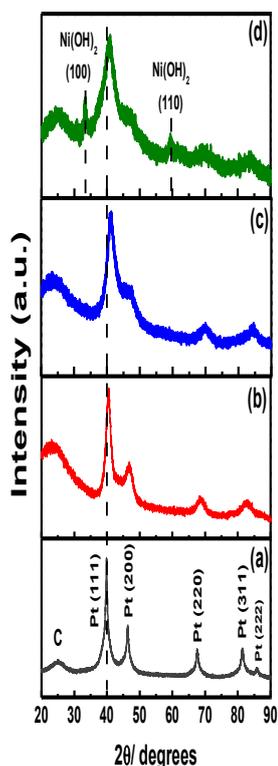
Fonte: A autora (2023).

Além das medições EDX, o Quadro 2 mostra o valor do carregamento dos metais presentes nos eletrocatalisadores de Pt(5)-Rh(5)/C, Pt(5)-Rh(15)/C e Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C, o

qual foi obtido por TGA. Os valores obtidos por TGA assemelha-se aos valores obtidos por EDX.

A Figura 2 mostra o padrão de difração de raios-X para os catalisadores Pt/C comercial, Pt(5)-Rh(5)/C, Pt(5)-Rh(15)/C e Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C, o pico amplo em $2\theta = 25^\circ$ para todos os catalisadores está associado ao plano {002} da estrutura hexagonal do suporte de carbono (JCPDS N°: 00-001-0640) (ZIGNANI *et al.*, 2009). Comparando os dados para os metais individuais, Pt (JCPDS N° 01-087-0646), Rh (JCPDS N° 01-087-0714) e Ni (JCPDS N°: 01-087-0712), há um deslocamento para valores superiores de 2θ em relação a Pt pura e inferior em comparação ao Rh puro e ao Ni puro.

Figura 2 - Padrão de difração de raios-X para os catalisadores Pt/C comercial, Pt(5)-Rh(5)/C, Pt(5)-Rh(15)/C e Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C.



Fonte: A autora (2023).

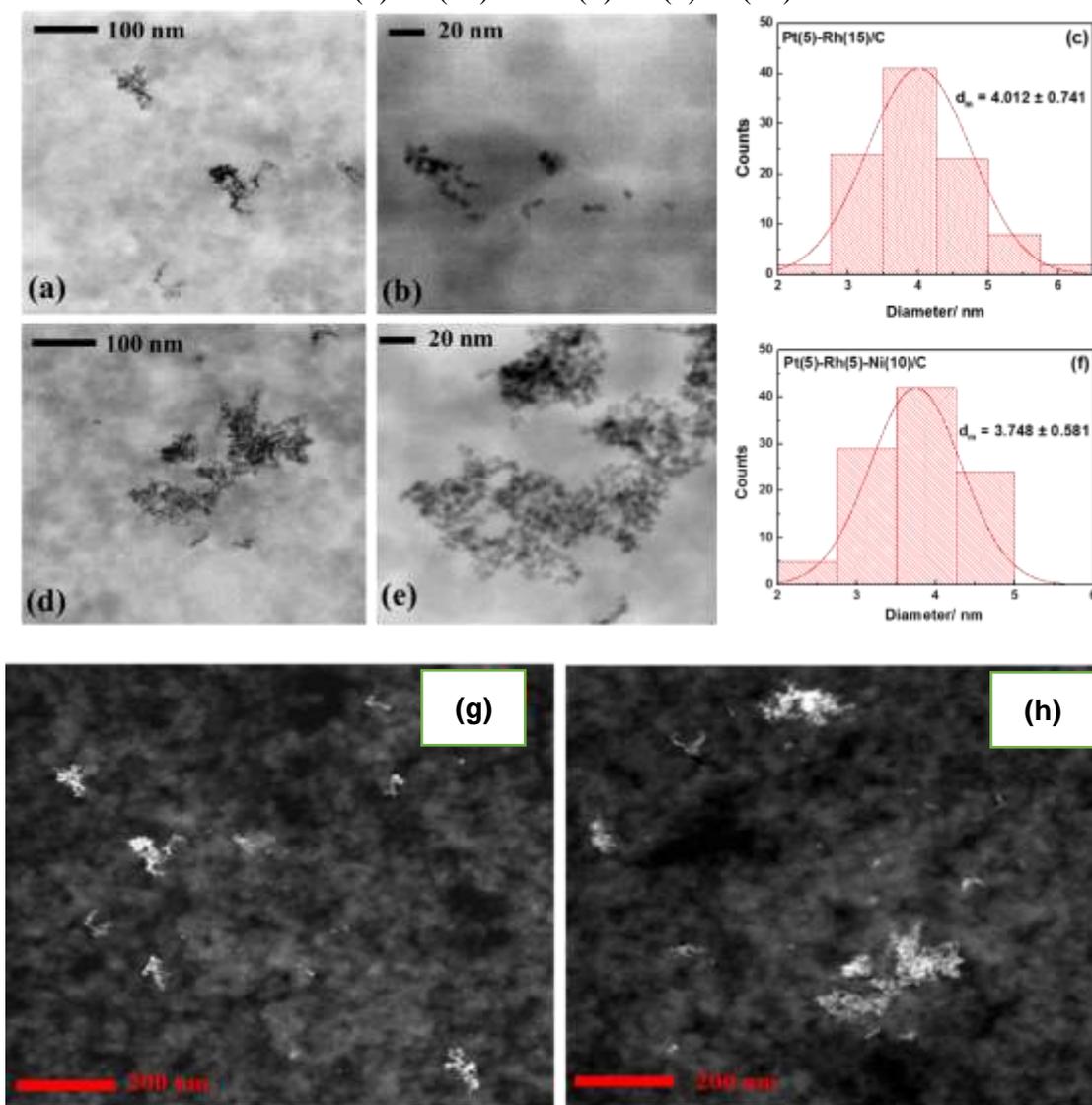
Essa evidência indica uma compressão de rede devido à incorporação de átomos de Rh e Ni na estrutura de Pt e sugere a formação de liga de Pt, Rh e Ni no catalisador ternário (ALMEIDA *et al.*, 2020). Além disso, a presença de dois picos em $2\theta = 33,3^\circ$ e $59,6^\circ$ para o catalisador Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C, são atribuídos a presença de Ni(OH)₂ {100} e {110} (JCPDS N° 00-001-1047). No entanto, embora a ausência de picos relacionados ao Ni metálico e nenhum pico para óxidos de Pt ou Rh, sua presença em pequenas quantidades ou mesmo na

fase amorfa não pode ser descartada (LEE *et al.*, 2012).

5.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão - MET

A Figura 3 mostra imagens de MET das nanopartículas de Pt(5)-Rh-(15)/C e Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C em diferentes ampliações e o histograma de distribuição de tamanho das mesmas nanopartículas. As imagens MET mostram que ambas as nanopartículas apresentam formato esférico e, aparentemente, estão dispersas na superfície do suporte de carbono. Dessa forma, a presença de átomos de Ni não alterou consideravelmente a organização geométrica do ródio-platina; no entanto, os átomos de Ni podem contribuir positivamente para as propriedades eletrônicas, como será discutido mais tarde aqui com base em dados eletroquímicos. No entanto, imagens de MET típico de varredura de campo escuro angular de alto ângulo de Pt(5)-Rh-(15)/C e Pt(5)-Rh-(5)Ni(5)/C, respectivamente revelam a presença de aglomeração de partículas em ambos os catalisadores.

Figura 3 - (a,b) imagens TEM de Pt(5)-Rh(15)/C, (d,e) imagens TEM de Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C em diferentes ampliações, (c e f) histograma de distribuição de tamanho de partícula para Pt(5)-Rh(15)/C, Pt(5)-Rh(5)Ni-(10)/C, respectivamente (g e h) imagens HAADF-STEM de Pt(5)-Rh(15)/C e Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C.



Fonte: A autora (2023)

Em concordância com a equação de Scherrer (LEE *et al.*, 2012), o diâmetro médio do cristalito pode ser calculado usando a largura total na metade do máximo do pico de difração {111}. O alargamento dos picos é proporcional ao aumento da carga de Rh e Ni nos catalisadores, indicando a diminuição do tamanho do cristalito. Assim, o diâmetro obtido para os cristalitos está entre 2,5 e 4,5 nm, como apresentado no Quadro 3.

Quadro 3 - Tamanho de partícula determinado por TEM, tamanho médio de cristalito de Scherrer e parâmetros de rede estimados por dados XRD.

Catalisador	Tamanho da partícula (nm)	Tamanho do cristalito (nm)	Parâmetros de rede (Å)
Pt/C JM	---	4,21	3,918
Pt(5)-Rh(5)/C	---	4,07	3,860
Pt(5)-Rh(15)/C	4,012	2,63	3,817
Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C	3,748	2,49	3,840

Fonte: A autora (2023).

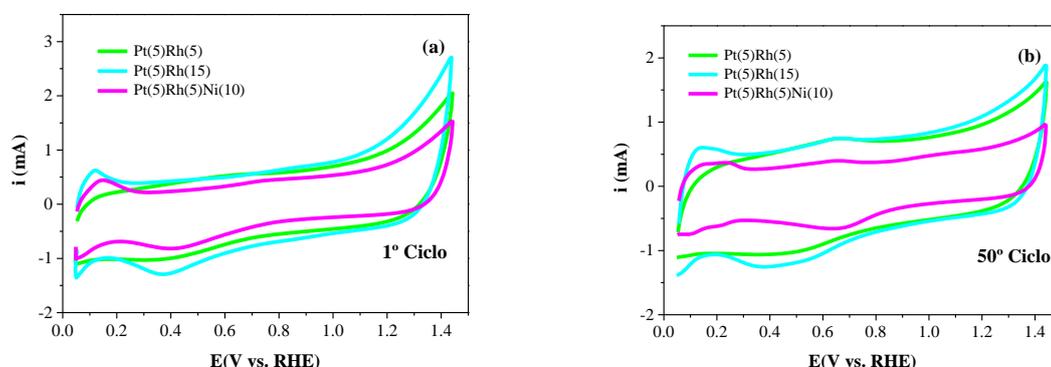
5.2 Caracterização eletroquímica

5.2.1 Voltametria cíclica

As Figuras 4 a-b mostram os voltamogramas representativos para os electrocatalisadores Pt(5)-Rh(5)/C, Pt(5)-Rh(15)/C e Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ no primeiro e quinquagésimo ciclo, respectivamente.

Nas Figuras 4 a-b observam-se que os perfis voltamétricos não estão bem definidos isso é devido a dupla camada do suporte de carbono. Outra explicação possível é que o perfil capacitivo estar relacionado com a presença de espécies de óxido/hidróxido na superfície, o que aumenta a carga voltamétrica (ALMEIDA *et al.*, 2020).

Figura 4 - Voltamogramas cíclicos de (a) ciclo 1 e (b) ciclo 50 em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 50 mV s⁻¹ para catalisadores de Pt(5)-Rh(5)/C, Pt(5)-Rh(15)/C e Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C.



Fonte: A autora (2023)

Exceto para o catalisador Pt(5)-Rh(5)/C, os outros catalisadores binários e ternários, Pt(5)-Rh(15)/C e Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C, respectivamente apresentaram apenas um pico na

adsorção de hidrogênio e região de dessorção (entre 0,05 e 0,3 V). Este comportamento é típico para catalisadores contendo Rh e pode estar associado a adsorção/dessorção de hidrogênio em uma fase intermetálica de Pt-Rh (ALMEIDA *et al.*, 2019). A ausência de outros picos nesta região sugere que a superfície dos catalisadores é rica em sítios Rh. Além disso, na varredura catódica, não há processos de redução associados com óxido de Pt, apenas o pico de redução do óxido Rh é observado em 0,5 V, o que corrobora com a ideia de uma superfície com mais sítios de Rh expostos.

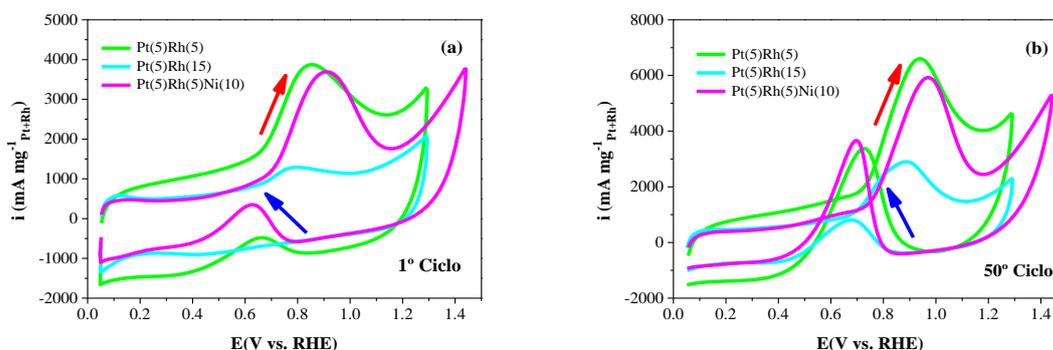
Com respeito ao níquel, é observado que não ocorre processos associados a óxidos deste metal, embora o Ni(OH)_2 tenha sido identificado na análise XRD. Isso porque Ni e suas formas de hidróxidos são parcialmente estáveis em meio ácido (ERINI *et al.*, 2017).

5.2.2 Eletro-oxidação de metanol

Na primeira varredura anódica Figura. 5a, todos os catalisadores mostraram um pico de oxidação, atribuído à oxidação completa do metanol formando CO_2 ou à oxidação incompleta do metanol levando a intermediários como: aldeído, ácido metanóico ou ácido carbônico.

Na primeira varredura anódica o pico intenso é observado em 0,6 V para o catalisadores Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C. O pico intenso é observado para o Pt(5)-Rh(5)/C entre 0,6 e 0,7 V. Este pico de oxidação durante o primeiro ciclo pode ser atribuído à oxidação de intermediários adsorvidos parcialmente oxidados. No entanto, o catalisador Pt(5)-Rh(15)/C não mostra pico de oxidação na varredura. Essa ausência pode estar relacionada à baixa capacidade das superfícies ricas em Rh em oxidar os intermediários, renovando a superfície para oxidar novas moléculas de metanol, embora a preferência seja por formar óxidos, pois o potencial é alto.

Figura 5 - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores Pt(5)-Rh(5)/C, Pt(5)-Rh(15)/C e Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C, (a) Ciclo 1 e (b) ciclo 50 em solução de metanol 0,5 mol L⁻¹ + 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄. 50 mV s⁻¹.



Fonte: A autora (2023)

Portanto, uma significativa quantidade de oxigênio pode ser adsorvida na superfície rica em Rh e Pt, bloqueando a adsorção de mais moléculas de metanol após a completa formação do óxido e, então, durante o primeiro ciclo apenas a redução dos óxidos é observada (GUPTA *et al.*, 2006).

A Figura 5b apresenta as curvas voltamétricas no quinquagésimo ciclo de varredura. Todos catalisadores mostraram um aumento nas densidades de corrente após 50 ciclos. Em particular, o catalisador Pt(5)-Rh(15)/C apresenta uma densidade de corrente 2,2 vezes maior em comparação com o primeiro ciclo. Esse aumento pode estar relacionado à reorganização da superfície do catalisador durante varreduras cíclicas, expondo mais sítios de Pt. No entanto, o catalisador Pt(5)-Rh(5)/C, apresentou a maior densidade de corrente de massa entre todos os catalisadores estudados.

De acordo com o Quadro 4 que foi obtido a partir das Figuras 5a-b, o potencial de início para a oxidação do metanol está na seguinte ordem crescente: Pt(5)-Rh(5)/C < Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C < Pt(5)-Rh(15)/C. No entanto para os mesmos catalisadores a ordem crescente dos potenciais de pico é o inverso do potencial de início: Pt(5)-Rh(15)/C < Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C < Pt(5)-Rh(5)/C. Uma explicação para esse comportamento dos catalisadores, pode estar relacionado com a proporção de Pt e Rh, tal qual para o catalisador Pt(5)-Rh(5)/C, são iguais, permitindo assim que uma maior área de superfície de Pt entre em contato com o metanol, e inicie a reação de oxidação em um potencial de início menor e atinja os maiores potenciais de pico.

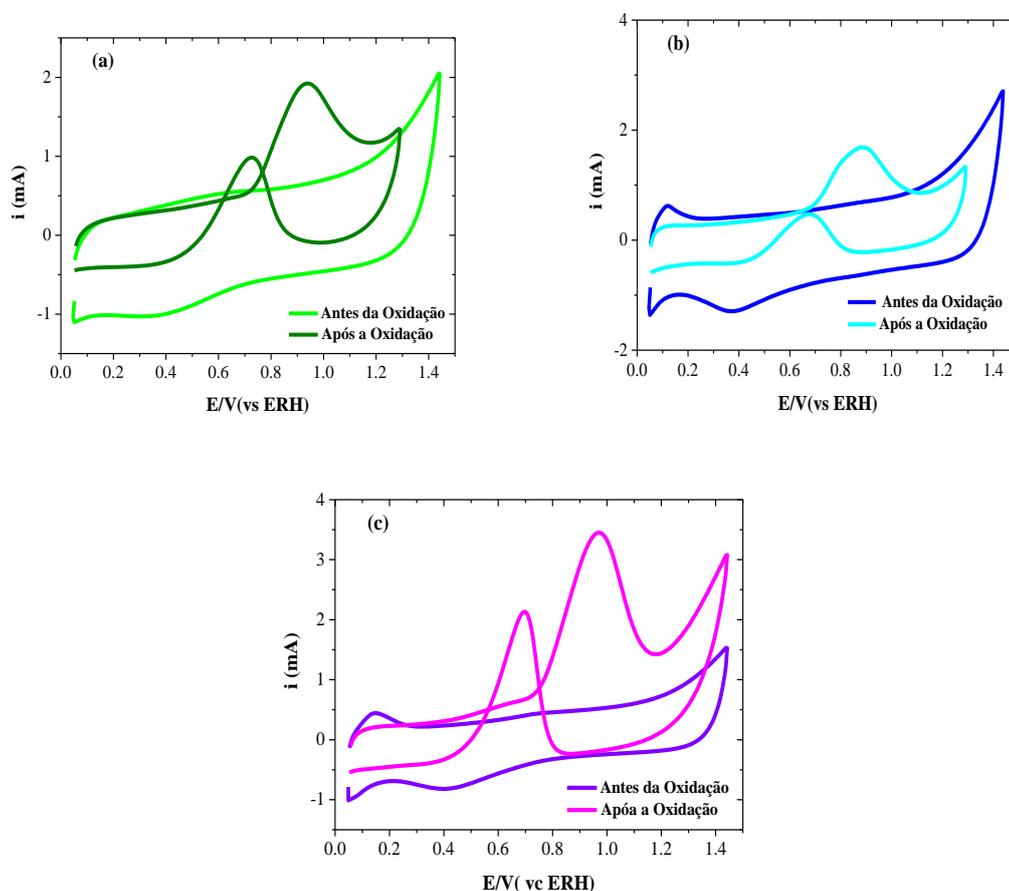
Quadro 4 - Parâmetro eletroquímicos da reação de eletro-oxidação de metanol.

Catalisador	Potencial de início (V)	Corente de pico (mA mg ⁻¹ Pt+Rh+Ni)	
		Ciclo 1	Ciclo 50
Pt(5)-Rh(5)/C	0,36	3853,6	6593,4
Pt(5)-Rh(15)/C	0,70	1287,6	2884,4
Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C	0,68	3695,1	5904,6

Fonte: A autora (2023).

Os voltamogramas cíclicos foram registrados após 50 ciclos de oxidação do metanol e comparados com os voltamogramas antes da oxidação do metanol conforme apresentado na Figura 6. Este procedimento foi realizado a fim de avaliar possíveis alterações devido à oxidação do metanol. Desta forma, observou-se mudanças no perfil voltamétrico de todos os catalisadores após a oxidação do metanol.

Figura 6 - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores antes e após a oxidação do metanol (a) Pt(5)-Rh(5)/C (b) Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C e (c) Pt(5)-Rh(15)/C.



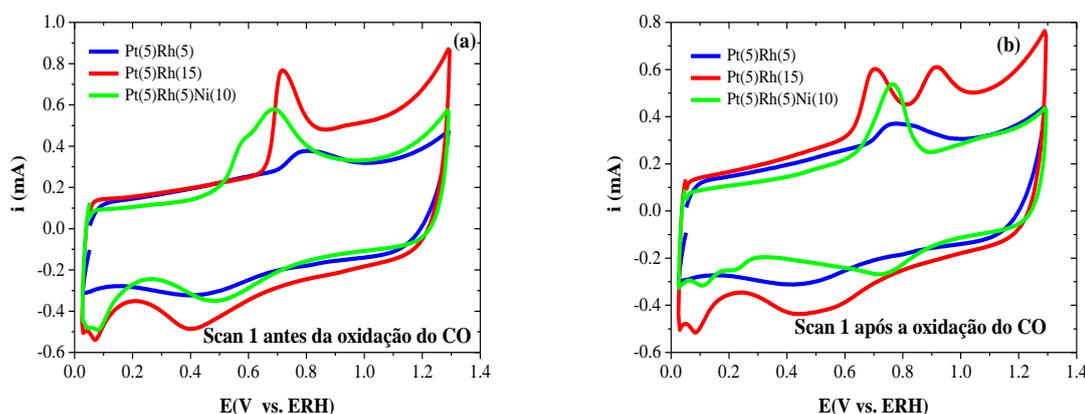
Fonte: A autora (2023).

Em todos os catalisadores, uma melhor definição da região associada à adsorção/dessorção de hidrogênio foi observada, indicando a reorganização da superfície do catalisador, relacionada à maior exposição dos sítios de Pt. Durante a varredura catódica, um pico em torno de 0,7 V pode ser observado para o catalisador de Pt(5)-Rh(5)/C e Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C, como apresentado nas Figuras 6a e c, e em 0,68 V para o catalisador Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C na Figura 6b. Este pico se refere à redução do óxido de Pt formado durante a varredura anódica (ALMEIDA *et al.*, 2020), o que reforça a ideia de enriquecimento de Pt na superfície desses catalisadores.

5.2.3 Eletro-oxidação de CO

Os voltamogramas cíclicos de *stripping* (remoção) de CO feitos nos catalisadores de Pt(5)-Rh(5)/C, Pt(5)-Rh(15)/C e Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ são apresentados na Figura 7a. A região de dessorção de hidrogênio (0,1 - 0,2 V) é totalmente suprimida em todos os catalisadores, o que confirma que as superfícies dos catalisadores estavam totalmente ocupados por CO (GAMEZ *et al.*, 1996).

Figura 7 – Voltamogramas cíclicos obtidos para: a) VC da oxidação de CO e b) VC após a remoção de CO, para os seguintes catalisadores: Pt(5)-Rh(5), Pt(5)-Rh(15) e Pt(5)-Rh(5)-Ni(10) em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 50 mV s⁻¹.



Fonte: A autora (2023).

Os voltamogramas cíclicos para todos os catalisadores apresentaram um pico de oxidação de CO. De acordo com os resultados, observa-se que o potencial de pico varia com o tipo de superfície, para os catalisadores Pt(5)-Rh(5)/C e Pt(5)-Rh(15)/C, os potenciais de picos estão localizados em 0,82 e 0,80 V, respectivamente. Para o catalisador ternário de Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C, o potencial de pico está em 0,65 V.

Na Figura 7b os voltamogramas representados referem-se ao ciclo após a oxidação do

CO. Nestes voltamogramas observa-se os processos eletroquímicos já discutidos anteriormente em eletrólito suporte.

É possível observar que o catalisador Pt(5)-Rh(15)/C (Fig. 7b) apresenta um perfil diferente dos demais, ocorrendo duas contribuições e o início de oxidação do CO se dá com deslocamento de potencial para potenciais mais negativos do que os demais eletrocatalisadores. Uma explicação possível para o surgimento desses dois picos de oxidação pode estar relacionado ao excesso de Rh na composição deste catalisador o que faz com o CO seja oxidado em baixos potenciais.

Após a oxidação do CO, é possível calcular a área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA) da Pt, tal qual, foi estimada a partir do pico de oxidação de CO e obtida a partir da equação a seguir (WANG *et al.*, 2019):

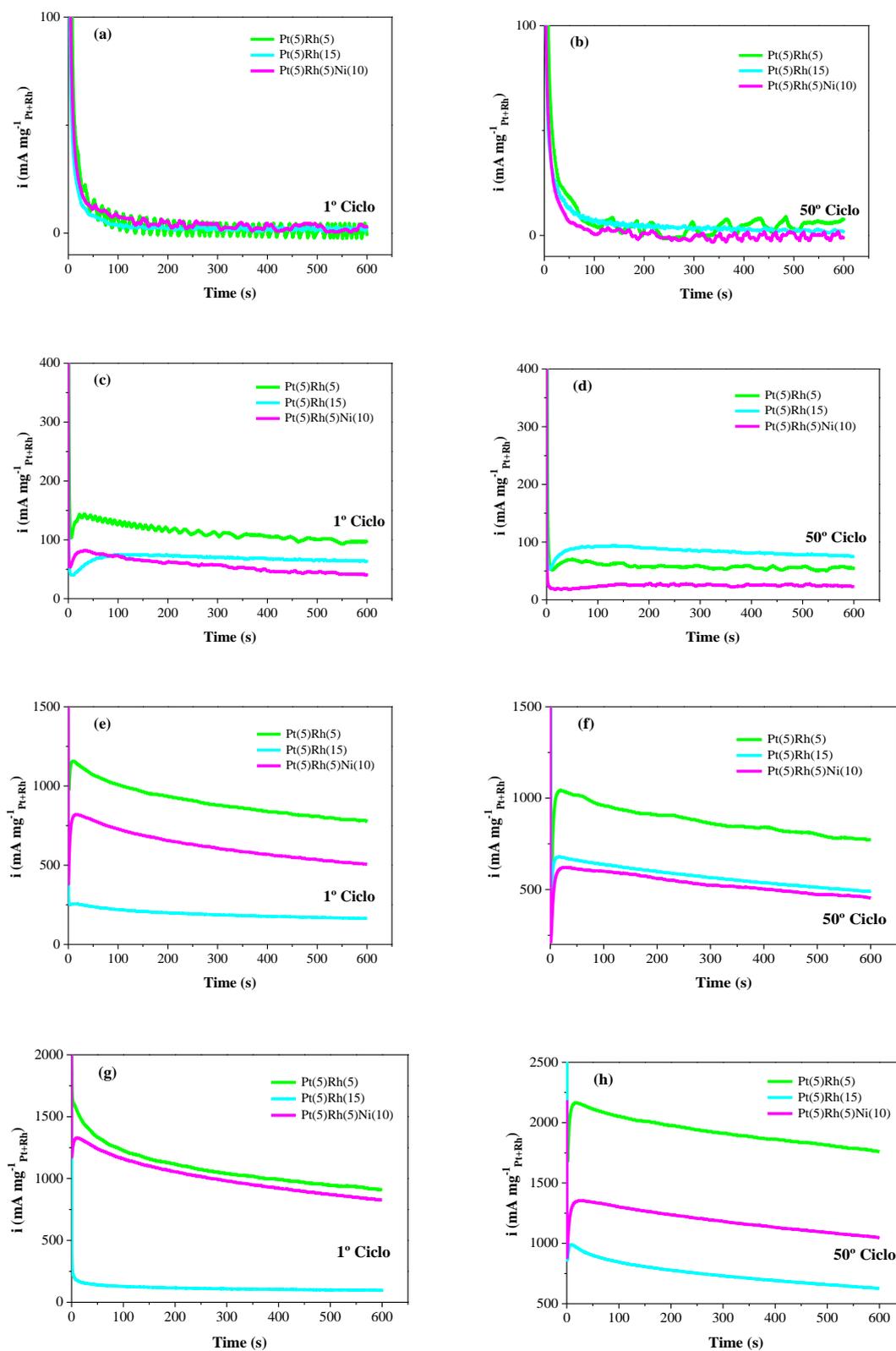
$$ECSA_{(cm^2)} = Q_{co} / 420$$

Onde Q é a carga para a oxidação do CO ($\mu C \text{ cm}^{-2}$) obtido através da integração do pico de oxidação de CO, e 420 ($\mu C \text{ cm}^{-2}$) é a carga necessária para oxidar uma monocamada de CO em Pt. Os valores de ECSA para os catalisadores Pt(5)-Rh(5)/C, Pt(5)-Rh(15)/C e Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C foram: 0,543; 1,90 e 1,68 cm^2 , respectivamente. O catalisador Pt(5)-Rh(15)/C, apresenta maior ECSA como mostra a Figura 7(b). Uma explicação provável pode estar relacionado à reorganização da superfície do catalisador durante varreduras cíclicas, expondo mais sítios de Pt, fazendo com que estes fiquem acessíveis aos reagentes da reação, aumentando a área de superfície.

5.2.4 Cronoamperometria

Para analisar a estabilidade e a atividade eletrocatalítica dos catalisadores Pt(5)-Rh(5)/C, Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C e Pt(5)-Rh(15)/C foram realizadas as cronoamperometria em vários potenciais (0.5 a 0.8 V) antes e após o 50º ciclo, com duração de 10 min. Na Figura 8. observa-se o rápido decaimento da corrente faradáica no tempo zero devido à carga elétrica da dupla camada e ao acúmulo das espécies intermediárias reativas fortemente absorvidas nos sítios ativos das superfícies dos catalisadores. E ao comparar as Figuras 8(a,b) e 8(g,h) nota-se o aumento da atividade eletrocatalítica e da estabilidade em todos os catalisadores, sendo o catalisador de Pt(5)-Rh(5)/C o que apresenta as maiores atividades e estabilidade.

Figura 8- Perfis cronoamperométricos para os catalisadores Pt(5)Rh(5)/C, Pt(5)Rh(5)Ni(10)/C e Pt(5)Rh(15)/C registrados em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ + 0,5 mol L⁻¹ de metanol a potenciais (a, b) 0,5; (c, d) 0,6; (e, f) 0,7 e (g, h) 0,8 V por 10 min.



Fonte: A autora (2023).

O Quadro 5, apresenta o aumento do potencial de pico dos catalisadores Pt(5)-Rh(5)/C, Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C e Pt(5)-Rh(15)/C nos quatro potenciais estudados de 0,5 - 0,8 V. O catalisador Pt(5)-Rh(5)/C que vai de $1,11 \cdot 10^{-3} \text{ mA mg}^{-1}_{\text{Pt-Rh-Ni}}$ no 1º ciclo do potencial de 0,5 V a $1,76 \text{ mA mg}^{-1}_{\text{Pt-Rh-Ni}}$, no 50º ciclo do potencial de 0,8 V. O catalisador Pt(5)-Rh(15)/C inicia com $2,12 \cdot 10^{-3} \text{ mA mg}^{-1}_{\text{Pt-Rh-Ni}}$ no 1º ciclo do potencial de 0,5 V à $0,63 \text{ mA mg}^{-1}_{\text{Pt-Rh-Ni}}$, no 50º ciclo do potencial de 0,8 V. E o catalisador Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C que vai de $3,00 \cdot 10^{-3} \text{ mA mg}^{-1}_{\text{Pt-Rh-Ni}}$ no 1º ciclo do potencial de 0,5 V à $1,05 \text{ mA mg}^{-1}_{\text{Pt-Rh-Ni}}$, no 50º ciclo do potencial de 0,8 V. Mostrando assim, o aumento da atividade catalítica.

Quadro 5 - Valores de potencial de pico obtidos por teste de cronoamperometria de 0,5 a 0,8 V no 1º e no 50º ciclo.

Catalisador	Potencial de pico ($\text{mA mg}^{-1}_{\text{Pt+Rh+Ni}}$)							
	0,5 V		0,6 V		0,7 V		0,8 V	
	1º ciclo	50º ciclo	1º ciclo	50º ciclo	1º ciclo	50º ciclo	1º ciclo	50º ciclo
Pt(5)Rh(5)	$1,11 \cdot 10^{-3}$	$7,41 \cdot 10^{-3}$	0,10	0,05	0,78	0,77	0,91	1,76
Pt(5)Rh(15)	$2,12 \cdot 10^{-3}$	$1,83 \cdot 10^{-3}$	0,06	0,07	0,16	0,49	0,10	0,63
Pt(5)Rh(5)Ni(10)	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$	0,04	0,02	0,50	0,45	0,83	1,05

Fonte: A autora (2023).

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram sintetizadas e caracterizadas as nanopartículas de Pt-Rh e Pt-Rh-Ni na eletro-oxidação de metanol e monóxido de carbono em meio ácido. As caracterizações físicas confirmam a presença de platina (Pt), ródio (Rh) e níquel (Ni) metálicos e a modificação no parâmetro de rede da Pt. As nanopartículas estão aglomeradas em formatos de ilhas e os catalisadores apresentam uma carga metálica próxima à carga metálica nominal. As caracterizações eletroquímicas mostram o aumento da atividade catalítica e da estabilidade em todos os catalisadores; sendo o catalisador de Pt(5)Rh(5)/C o que apresenta o maior potencial de pico e estabilidade, em relação a oxidação de metanol. E com relação a oxidação de monóxido de carbono o melhor desempenho é o catalisador de Pt(5)Rh(15)/C.

REFERÊNCIAS

- ABD-EL-LATIF, *et al.* Formation of methylformate during methanol oxidation revisited: The mechanism. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 662, p. 204-212, 1 nov. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.06.031>
- ALMEIDA, C.V.S. *et al.* Highly active Pt₃Rh/C nanoparticles towards ethanol electrooxidation. Influence of the catalyst structure. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 254, p.113-127, 5 oct. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.078>.
- ALMEIDA, C. V. S. *et al.* “Evidence of surface restructuring on Pt–Rh/C and Pt–Rh–Ni/C nanoparticles applied to ethanol electrooxidation reaction.” **Electrochimica Acta**, v. 351, p. 136-223, 10 aug. 2020 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136223>.
- BERMANN, C. Crise ambiental e as energias renováveis. **Ciência Cultura**. v. 60, n.3, p. 20-29, 2008.
- CHUNG, D. Y. *et al.* Inhibition of CO poisoning on Pt catalyst coupled with the reduction of toxic hexavalent chromium in a dual-functional fuel cell. **Nature Scientific Reports**, v. 4, n. 7450, 12 dec. 2014.
- COLLE, V. D. *et al.* Spontaneous deposition of Ru on Pt (100): morphological and electrochemical studies. Preliminary results of ethanol oxidation at Pt(100)/Ru. **Chem. Soc. v.14**, p. 601-613, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0103-50532003000400017>
- COLLE, V. D. *et al.* Electrochemical and spectroscopic studies of ethanoloxidation on Pt stepped surfaces modified by tin adatoms. **Physical Chemistry Chemical Physic**, v.13, p. 121-132, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1039/C1CP20546C>
- COLLE, V. D. *et al.* Unusually high activity of Pt islands on Rh(111) electrodes for ethanol oxidation, **Chem Cat Chem**, v.5, p. 1350-1353, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.201200687>.
- COVIELLO, D. *et al.* Electrochemical performance of binary Ni-Co particles deposited on graphene oxide/polyvinyl alcohol substrate in alkaline medium. **Electrochimica Acta**. V.261, p. 104-112, 20 jan. 2018.
- DELMONDE, M.V.F. *et al.* Production of volatile species during the oscillatory electrooxidation of small organic molecules. **The Journal of Physical Chemistry**. v.118, n.31, p.17699-17709, 2014.
- ERINI, N. *et al.* The effect of surface site ensembles on the activity and selectivity of ethanol electrooxidation by octahedral PtNiRh nanoparticles. **Angew. Chem.** v. 56, n.23, p. 6533-6538, 28 apr. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201702332>.
- GAMEZ, A. *et al.* Redução de oxigênio em nanopartículas de platina bem definidas dentro de ionômero reformulado. **Electrochimica Acta**. v.41, p. 307-314, 1996. DOI: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00305-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00305-X).
- GUPTA, S.S. *et al.* A comparative study on ethanol oxidation behavior at Pt and PtRh

electrodeposits. **J. Electroanal. Chem.** v.594, n.1, p. 65-72, 15 aug. 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.05.022>.

HALL, D. O. *et al.* **Biomass for energy**: supply prospects: renewables for fuels and electricity. Londres: Island Press, 1993. cap.14. p. 593-651.

KOH, M. Y. *et al.* Renewable and Sustainable Energy Reviews. **E. EconPapers.** v. 15, p. 2240–2251, 2011.

LEE, S. *et al.* “Applied Catalysis A: general the promotional effect of Ni on bimetallic PtNi / C catalysts for glycerol electrooxidation,” **Applied Catal. A, Gen.**, v. 429–430, p. 39–47, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.04.002>

NAGAO, R. *et al.* The dual pathway in action: decoupling parallel routes for CO₂ production during the oscillatory electro-oxidation of methanol. **Phys. Chem. Chem.Phys.** v.14, p. 8294-8298, 2012.

PETRII, O. A. *et al.* Synthesis and characterization of platinum-praseodymium oxide nanocatalysts for methanol electrooxidation. **Electrochem.** v.166, n.14, 27 sep. 2019.

RIZO, R. *et al.* Well-defined platinum surfaces for the ethanol oxidation reaction. **Chem Electro Chem.** v. 6, n.18, p. 4725-4738, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1002/celec.201900600>

ROSSMEISL, J. *et al.* Bifunctional anode catalysts for direct methanol fuel cells. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 8335-8342, 2012.

SANTOS, V. P. *et al.* In situ FTIR studies of the catalytic oxidation of ethanol on Pt(111) modified by bi-dimensional osmium nanoislands. **Electrochim. Acta.** v. 52, n.7, p. 2376-2385, 1 feb. 2007.

SANTOS, R. T. **Nanopartículas de Pt suportadas em nanofitas de grafeno: síntese e perspectivas de aplicação em células a combustível alimentadas por derivados da biomassa.** 2016. Dissertação (Mestrado em Química) - Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, MS, 2016.

SAITO, M. *et al.* Advances in joint research between NIRE and RITE for developing a novel technology for methanol synthesis from CO₂ and H₂. **Applied Organometallic Chemistry.** v. 14, n.12, p.763-772, 09 nov. 2000. DOI: [https://doi.org/10.1002/1099-0739\(200012\)14:12%3C763::AID-AOC98%3E3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/1099-0739(200012)14:12%3C763::AID-AOC98%3E3.0.CO;2-4)

SHEN, Y. *et al.* Synthesis of Pt, PtRh, and PtRhNi alloys supported by pristine graphene nanosheets for ethanol electrooxidation. **ChemCatChem.** v. 6, n.11, p. 3254-3261, 1 nov. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.201402629>.

SOUZA, J. P. I. *et al.* Eletro-oxidation of Ethanol on Pt, Rh, and PtRh Electrodes: a study using DEMS and in-Situ FTIR techniques. **J. Phys. Chem. B** v. 106, n.38, p. 9825-9830, 31 aug. 2002.

TICIANELLI, E. A. *et al.* **Eletroquímica: princípios e aplicações.** 2. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005. 217 p.

TRIPKOCIC, D.V *et al.* Tuning of catalytic properties for electrooxidation of small organic molecules on Pt-based thin films via controlled thermal treatment. **J. Catal.** v.371, p.96-105, 2019.

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. Office of Fossil Energy. National Energy Technology Laboratory. **Fuel cell handbook**. 7.th. Morgantown, West Virginia: EG&G Technical Services Inc, 2004.427 p.

VIGIER, F. *et al.* On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. **Electroanal. Chem.** v.563, n.1, p. 81-89, 15 feb. 2003.

VILLULAS, H.M. *et al.* Células a combustível. **Quim. Nova na Escola**, v.15, p. 28-34, 2002.

ZHAO, X. *et al.* Recent advances in catalysts for direct methanol fuel cells. **Energy & Environmental Science**, v. 4, p. 2736-2753, 2011.

ZHANG, K. *et al.* Pt-Pd nanoparticles supported on sulfonated nitrogen sulfur co-doped graphene for methanol electro-oxidation. **Hydrogen Energy**. v. 43, n.33, p. 15931-15940, 16 aug. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.157>

ZIGNANI S. C. *et al.* Stability of Pt-Ni/C (1:1) and Pt/C electrocatalysts as cathode materials for polymer electrolyte fuel cells: Effect of ageing tests. **J. Power Sources**, v. 191, n. 2, p. 344–350, 2009. DOI: <https://doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.01.088>.