



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

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

**INFLUÊNCIA DO NIÓBIO E ÓXIDO DE GRAFENO EM CATALISADORES Pt/C:
SÍNTESE E OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS**

LEONARDO ALEXANDRE VELTRONE

Foz do Iguaçu
2025



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

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

**INFLUÊNCIA DO NIÓBIO E ÓXIDO DE GRAFENO EM CATALISADORES Pt/C:
SÍNTESE E OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS**

LEONARDO ALEXANDRE VELTRONE

Tese apresentada 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 Doutor em Energia e Sustentabilidade.

Área de concentração: Energia e Sustentabilidade

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo Cezar Salgado

Foz do Iguaçu
2025

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

V446

Veltrone, Leonardo Alexandre.

Influência do Nióbio e Óxido de Grafeno em catalisadores Pt/c: síntese e oxidação de álcoois / Leonardo Alexandre Veltrone. - Foz do Iguaçu, 2025.

119 f.: il.

Tese (Doutorado) - 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.

Orientador: Jose Ricardo Cezar Salgado.


1. Catalisadores. 2. Nióbio. 3. Grafeno. 4. Álcoois - Oxidação. 5. Eletroquímica - Esfoliação. I. Salgado, Jose Ricardo Cezar. II. Título.

CDU 620.3


INFLUÊNCIA DO NIÓBIO E ÓXIDO DE GRAFENO EM CATALISADORES Pt/C: SÍNTESE E OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS

Tese apresentada 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 Doutor em Energia e Sustentabilidade.


BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 JOSE RICARDO CEZAR SALGADO
Data: 26/08/2025 17:35:02-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. José Ricardo Cezar Salgado
(Presidente da banca, PPGIES/UNILA)

Documento assinado digitalmente
 MARCIA REGINA BECKER
Data: 27/08/2025 13:59:50-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dra. Márcia Regina Becker
(titular, PPGIES/UNILA)

Documento assinado digitalmente
 JAREM RAUL GARCIA
Data: 27/08/2025 13:07:56-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Jarem Raul Garcia
(titular, UEPG)

Documento assinado digitalmente
 FLAVIO COLMATI JUNIOR
Data: 27/08/2025 17:22:01-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Flavio Colmati Junior
(titular, UFG)

Assinado eletronicamente por:
Dan Yushin Miyaji
CPF: ***.017.338.**
Data: 27/08/2025 17:09:49 -03:00



Dr. Dan Yushin Miyaji
(titular, Itaipu Parquetec)

Foz do Iguaçu, 05 de agosto de 2025

AGRADECIMENTOS

Agradeço, antes de tudo, a Deus, arquiteto da vida, por me guiar com luz, paciência e propósito ao longo desta jornada. Pela fé silenciosa nos dias escuros e pela certeza renovada em cada amanhecer. Tudo o que aqui se constrói tem início n'Ele.

Ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade (PPGIES), PRPPG e SACT por proporcionarem espaços férteis para o pensamento científico, crítico e plural. À UNILA, por ser território de encontros, diversidade e integração latino-americana.

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Ricardo, pela orientação segura, pela escuta atenta, pelos questionamentos desafiadores e pelo compromisso com a pesquisa científica. Sua confiança e generosidade intelectual foram fundamentais para o amadurecimento deste trabalho e para meu crescimento como pesquisador.

Aos meus pais, João e Angela, verdadeiros pilares de afeto e confiança, e ao meu irmão, Rafael, por sua lealdade e amizade constante. Em vocês está a origem do que sou.

À minha companheira Sol, por ser luz e força no convívio. Sua presença amorosa e constante foi essencial nos dias difíceis e celebrada em cada conquista.

Aos meus filhos, Luz, Pacha, Ian e Luna, cuja existência dá sentido ao tempo, à vida e à ciência. Vocês me inspiram a seguir, a resistir e a acreditar. São, sem dúvida, minhas mais belas invenções.

Aos amigos e técnicos de laboratório, por compartilharem o cotidiano da pesquisa com leveza e generosidade, entre cafés e conversas, entre vidrarias e ideias. A ciência também se faz de afeto.

Ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM – LNNano, Proposta 20233176) e ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP São Carlos), pela infraestrutura laboratorial de excelência e pelo apoio técnico fundamental à realização deste trabalho.

À Fundação Araucária (#PBA2022011000128) e ao CNPq (Processo 405065/2021-3), pelo apoio financeiro à ciência nacional (#140154/2024-8).

E a todos aqueles que, com gestos discretos, tocaram esta travessia, por meio da palavra, da presença, do silêncio ou da oração, deixo meu sincero e profundo agradecimento. De coração inteiro.

*Entre o rigor da razão e o mistério
do tempo, percebi que toda busca
por conhecimento é, no fundo, uma
busca por sentido. E que são os
laços que cultivamos, visíveis ou
invisíveis, que sustentam qualquer
descoberta.*

*A Sol, Luz, Pacha, Ian e Luna, meu
sentido quando a lógica se desfaz.*

VELTRONE, Leonardo A. Influência do Nióbio e Óxido de Grafeno em Catalisadores Pt/C: Síntese e Oxidação de Álcoois. 2025. 119 f. Tese (Doutorado em Energia e Sustentabilidade) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu.

RESUMO

As células a combustível movidas por fontes renováveis ganham destaque devido à sua elevada eficiência na conversão de energia e baixas emissões de poluentes. No entanto, seu uso ainda enfrenta limitações associadas ao alto custo dos catalisadores, à baixa eficiência e à suscetibilidade ao envenenamento por monóxido de carbono (CO), especialmente em reações de oxidação de álcoois de baixo peso molecular, como metanol e etanol. Diante desse contexto, esta tese investigou os eletrocatalisadores à base de platina dopada com nióbio (PtNb/C), avaliando o impacto da dopagem metálica e do suporte carbonáceo na atividade e estabilidade eletrocatalítica para oxidações de metanol e etanol. No estágio inicial deste estudo, catalisadores Pt₃Nb₁/C foram preparados por redução química com borohidreto de sódio e, em seguida, submetidos a caracterizações físicas e eletroquímicas. Os resultados demonstraram que a dopagem com Nb promoveu alterações eletrônicas favoráveis à oxidação de metanol, evidenciadas pelo menor potencial de início (0,45 V para Pt₃Nb₁/C vs. 0,55 V para Pt/C) e maiores densidades de corrente. O Nb, presente na forma de óxidos (Nb_xO_y), contribuiu para a remoção de CO_{ads}, com o aumento a tolerância ao envenenamento e com a melhora na eficiência da utilização da Pt, como indicado pela maior área eletroquimicamente ativa (63,2 m² g⁻¹). Na segunda etapa, investigou-se a produção de óxido de grafeno (GO) por esfoliação eletroquímica a partir de grafite proveniente de pilhas descartadas, com foco no efeito dos eletrólitos ácidos (H₂SO₄, HCl e HNO₃). Os resultados mostraram que o HNO₃ favoreceu a maior oxidação e separação de camadas, levando à formação de GO com maior conteúdo de grupos oxigenados e maior espaçamento interplanar, conforme revelado pelas análises de DRX, XPS, Raman e UV-Vis. A escolha do eletrólito demonstrou ser um fator determinante para a estrutura e funcionalidade do GO obtido, com implicações diretas para sua aplicação em sistemas eletroquímicos. Por fim, no terceiro estágio, avaliou-se o uso do GO obtido como suporte alternativo para os catalisadores PtNb. A comparação entre Pt₃Nb₁/C e Pt₃Nb₁/GO revelou que, embora o GO proporcione melhora na morfologia e estrutura ao meio catalítico, o efeito mais significativo na atividade eletrocatalítica está associado à dopagem com Nb. Ainda assim, a utilização do GO se mostrou promissora em termos de estabilidade, dispersão e possível sinergia estrutural, na oxidação de álcoois. A abordagem combinada entre modificação metálica e desenvolvimento de suportes funcionais a partir de resíduos eletroquímicos aponta para caminhos inovadores no avanço de tecnologias limpas para conversão direta de energia.

Palavras-chave: Eletrocatalisadores; Oxidação de álcoois; Nióbio; Óxido de grafeno; Esfoliação eletroquímica

VELTRONE, Leonardo A. Influencia del Niobio y del Óxido de Grafeno en Catalizadores de Pt/C: Síntesis y Oxidación de Alcoholes. 2025. 119 f. Tesis (Doctorado en Energía y Sostenibilidad) – Universidad Federal de Integración Latinoamericana, Foz do Iguaçu.

RESUMEN

Las celdas de combustible impulsadas por fuentes renovables han ganado protagonismo debido a su alta eficiencia en la conversión de energía y a sus bajas emisiones contaminantes. Sin embargo, su aplicación aún enfrenta limitaciones relacionadas con el alto costo de los catalizadores, la baja eficiencia y la susceptibilidad al envenenamiento por monóxido de carbono (CO), especialmente en las reacciones de oxidación de alcoholes de bajo peso molecular, como el metanol y el etanol. En este contexto, esta tesis investigó electrocatalizadores a base de platino dopado con niobio (PtNb/C), evaluando el impacto de la dopación metálica y del soporte carbonoso en la actividad y estabilidad electrocatalítica para la oxidación de metanol y etanol. En la etapa inicial del estudio, se prepararon catalizadores Pt₃Nb₁/C mediante reducción química utilizando borohidruro de sodio como agente reductor, seguidos de caracterizaciones físicas y electroquímicas. Los resultados demostraron que la dopación con Nb promovió modificaciones electrónicas favorables para la oxidación del metanol, evidenciadas por un menor potencial de inicio (0,45 V para Pt₃Nb₁/C vs. 0,55 V para Pt/C) y mayores densidades de corriente. El Nb, presente en forma de óxidos (Nb_xO_y), contribuyó a la eliminación de CO_{ads}, aumentando la tolerancia al envenenamiento y mejorando la eficiencia de utilización del Pt, como lo indica el mayor área electroquímicamente activa (63,2 m² g⁻¹). En la segunda etapa, se investigó la producción de óxido de grafeno (GO) mediante exfoliación electroquímica a partir de grafito recuperado de pilas desechadas, enfocándose en el efecto de diferentes electrolitos ácidos (H₂SO₄, HCl y HNO₃). Los resultados mostraron que el HNO₃ favoreció una mayor oxidación y separación de capas, conduciendo a la formación de GO con mayor contenido de grupos oxigenados y mayor espaciamiento interplanar, como revelaron los análisis de DRX, XPS, Raman y UV-Vis. La elección del electrolito demostró ser un factor determinante en la estructura y funcionalidad del GO obtenido, con implicaciones directas para su aplicación en sistemas electroquímicos. Finalmente, en la tercera etapa, se evaluó el uso del GO obtenido como soporte alternativo para los catalizadores PtNb. La comparación entre Pt₃Nb₁/C y Pt₃Nb₁/GO reveló que, aunque el GO mejora la morfología y la estructura del medio catalítico, el efecto más significativo en la actividad electrocatalítica está relacionado con la dopación con Nb. Aun así, el uso del GO resultó prometedor en términos de estabilidad, dispersión y posible sinergia estructural en la oxidación de alcoholes. El enfoque combinado de modificación metálica y desarrollo de soportes funcionales a partir de residuos electroquímicos apunta a soluciones innovadoras para el avance de tecnologías limpias de conversión directa de energía.

Palabras clave: Electrocatalizadores; Oxidación de alcoholes; Niobio; Óxido de grafeno; Exfoliación electroquímica

VELTRONE, Leonardo A. Influence of Niobium and Graphene Oxide on Pt/C Catalysts: Synthesis and Alcohol Oxidation. 2025. 119 f. Thesis (Doctorate in Energy and Sustainability) – Federal University for Latin American Integration, Foz do Iguaçu.

ABSTRACT

Fuel cells powered by renewable sources have gained prominence due to their high energy conversion efficiency and low pollutant emissions. However, their application still faces limitations related to the high cost of catalysts, low efficiency, and susceptibility to carbon monoxide (CO) poisoning, especially in the oxidation of low-molecular-weight alcohols such as methanol and ethanol. In this context, this thesis investigated platinum-based electrocatalysts doped with niobium (PtNb/C), evaluating the impact of metal doping and carbonaceous support on the electrocatalytic activity and stability for methanol and ethanol oxidation. In the initial stage of the study, Pt₃Nb₁/C catalysts were synthesized via chemical reduction using sodium borohydride as the reducing agent, followed by physical and electrochemical characterizations. The results demonstrated that Nb doping promoted electronic modifications favorable for methanol oxidation, evidenced by a lower onset potential (0,45 V for Pt₃Nb₁/C vs. 0,55 V for Pt/C) and higher current densities. Nb, present as oxides (Nb_xO_y), contributed to CO_{ads} removal, increasing poisoning tolerance and enhancing Pt utilization efficiency, as indicated by the larger electrochemically active surface area (63,2 m² g⁻¹). In the second stage, the production of graphene oxide (GO) was investigated through electrochemical exfoliation of graphite recovered from discarded batteries, focusing on the effect of acidic electrolytes (H₂SO₄, HCl, and HNO₃). The results showed that HNO₃ favored greater oxidation and layer separation, leading to the formation of GO with a higher content of oxygenated groups and increased interlayer spacing, as revealed by XRD, XPS, Raman, and UV-Vis analyses. The choice of electrolyte proved to be a determining factor for the structure and functionality of the obtained GO, with direct implications for its application in electrochemical systems. Finally, in the third stage, the use of the synthesized GO as an alternative support for PtNb catalysts was evaluated. The comparison between Pt₃Nb₁/C and Pt₃Nb₁/GO revealed that, although GO improved the morphology and structure of the catalytic medium, the most significant effect on electrocatalytic activity was attributed to Nb doping. Nevertheless, GO use showed promise in terms of stability, dispersion, and potential structural synergy in alcohol oxidation. The combined approach of metallic modification and the development of functional supports from electrochemical waste presents innovative pathways for advancing clean technologies for direct energy conversion.

Keywords: Electrocatalysts; Alcohol oxidation; Niobium, Graphene oxide; Electrochemical exfoliation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema funcionamento célula a combustível alimentada a álcool.....	21
Figura 2. Estrutura do óxido de grafeno com grupos funcionais de oxigênio conforme modelo de Lerf e Klinowski.....	30
Figura 3. Estrutura simplificada do GO.....	30
Figura 4. (a) Bandas energéticas e (b) pontos de <i>Dirac</i> na estrutura energética de camadas de grafeno.....	31
Figura 5. Simplificação dos métodos de produção de grafeno top-down e bottom-up.....	32
Figura 6. Representação esquemática da síntese de grafeno pelo método CVD.....	33
Figura 7. Infográfico atividade catalítica – Eletrocatalisador Pt-Nb na oxidação de metanol e caracterizações físicas e eletroquímicas.....	38
Figura 8. Fluxograma da síntese eletrocatalisador PtNb.....	39
Figura 9. Difratoogramas de raios X dos catalisadores comercial Pt/C e Pt ₃ Nb ₁ /C.....	43
Figura 10. Espectros de varredura de XPS mostrando os picos atribuídos às transições dos principais elementos de Pt/C e Pt ₃ Nb ₁ /C.....	47
Figura 11. Ajuste dos espectros XPS de C 1s de Pt/C e Pt ₃ Nb ₁ /C.....	48
Figura 12. Espectros XPS de Pt 4f das amostras Pt/C e Pt ₃ Nb ₁ /C.....	50
Figura 13. Espectros XPS de Nb 3d da amostra Pt ₃ Nb ₁ /C.....	51
Figura 14. (a) Imagem de HRTEM de Pt/C com histograma inserido, (b) imagem de HRTEM de Pt/C mostrando o espaçamento interplanar, (c) padrão de SAED de Pt/C, (d) imagem de HRTEM de Pt ₃ Nb ₁ /C com histograma inserido, (e) imagem de HRTEM de Pt ₃ Nb ₁ /C mostrando o espaçamento interplanar e (f) padrão de SAED de Pt ₃ Nb ₁ /C.....	53
Figura 15. Voltamogramas cíclicos (área do catalisador) dos eletrocatalisadores comerciais Pt/C (20% em peso de Pt) e Pt ₃ Nb ₁ /C a 20 mV s ⁻¹ , em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ a 25 °C.....	54
Figura 16. Voltamogramas cíclicos (área do catalisador) na presença de metanol para os eletrocatalisadores comerciais Pt/C (20 % em peso de Pt) e Pt ₃ Nb ₁ /C a 20 mV s ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ + CH ₃ OH 0,5 mol L ⁻¹ a 25 °.....	56
Figura 17. potenciais de início oxidação para a MOR.....	57
Figura 18. Curvas de Cronoamperometria para os eletrocatalisadores comerciais Pt/C e Pt ₃ Nb ₁ /C a 550 mV vs. RHE em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ + CH ₃ OH 0,5 mol L ⁻¹ a 25 °C.....	61
Figura 19. Etapas da síntese de óxido de grafeno (GO) por esfoliação eletroquímica de grafite de pilhas descarregadas pelo uso de eletrólitos ácidos.....	65

Figura 20. (A-D) Sequência de desmontagem das pilhas para a remoção do eletrodo de grafite.....	67
Figura 21. Grafites das pilhas utilizadas como eletrodos na célula eletroquímica.....	67
Figura 22. Processo de ultrasonicação (ponteira ultrassônica)	68
Figura 23. (A-C) Material obtido posteriormente à síntese (estufa 60 °C por 72h)	68
Figura 24. Imagens de MEV (20 kX) do grafite: (a) antes da esfoliação eletroquímica e (b–d) após a esfoliação em soluções ácidas 0,5 mol L ⁻¹ , (b) ácido sulfúrico, (c) ácido clorídrico e (d) ácido nítrico.....	72
Figura 25. Padrões de DRX do grafite e das amostras esfoliadas eletroquimicamente...74	
Figura 26. Espectros XPS da região C 1s obtidos para os eletrólitos de esfoliação: (a) grafite sem esfoliação, (b) H ₂ SO ₄ , (c) HCl e (d) HNO ₃	76
Figura 27. Espectros XPS <i>survey</i> de (a) grafite sem esfoliação e amostras esfoliadas utilizando diferentes eletrólitos: (b) H ₂ SO ₄ (c), HCl e (d) HNO ₃	78
Figura 28. Espectros Raman dos materiais esfoliados.....	79
Figura 29. Espectros UV-Vis das amostras esfoliadas utilizando H ₂ SO ₄ , HCl e HNO ₃ como eletrólitos.....	83
Figura 30. Difratogramas de raios X dos catalisadores Pt ₃ Nb ₁ /C e Pt ₃ Nb ₁ /GO.....	91
Figura 31. Deslocamento dos picos para menores ângulos 2θ, Pt ₃ Nb ₁ /GO em comparação a Pt ₃ Nb ₁ /C.....	91
Figura 32. Espectros XPS de Pt 4f das amostras (a) Pt ₃ Nb ₁ /C e (b) Pt ₃ Nb ₁ /GO.....	97
Figura 33. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores Pt ₃ Nb ₁ /C e Pt ₃ Nb ₁ /GO a 20 mV s ⁻¹ , em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ a 25 °C.....	99
Figura 34. Voltamogramas cíclicos (área do catalisador) na presença de metanol para os eletrocatalisadores Pt ₃ Nb ₁ /C e Pt ₃ Nb ₁ /GO a 20 mV s ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ + CH ₃ OH 0,5 mol L ⁻¹ a 25 °C.....	101
Figura 35. Voltamogramas cíclicos (área do catalisador) na presença de etanol para os eletrocatalisadores Pt/C; Pt ₃ Nb ₁ /C e Pt ₃ Nb ₁ /GO a 20 mV s ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ + C ₂ H ₅ OH 0,5 mol L ⁻¹ a 25 °C.....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Teor metálico, diâmetro médio das partículas (d) e área superficial específica (S) (Pt/C e Pt ₃ Nb ₁ /C)	45
Tabela 2. Composição atômica da amostra determinada a partir da análise quantitativa dos espectros de varredura (Pt/C e Pt ₃ Nb ₁ /C)	47
Tabela 3. Resultados do ajuste dos espectros XPS de C 1s (Pt/C e Pt ₃ Nb ₁ /C)	49
Tabela 4. Resultados do ajuste dos espectros XPS de Pt 4f (Pt/C e Pt ₃ Nb ₁ /C)	50
Tabela 5. Razões I _f /I _b para os catalisadores na reação de oxidação de metanol (MOR).....	56
Tabela 6. Comparação dos parâmetros cinéticos da MOR de eletrocatalisadores à base de Pt suportados em carbono Vulcan, obtidos por CV em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ a 20 mV s ⁻¹	59
Tabela 7. Material esfoliado, rendimento e perdas no processo.....	71
Tabela 8. Caracterização dos componentes do espectro XPS de alta resolução na região C 1s para os materiais submetidos à esfoliação eletroquímica com variações nos eletrólitos ácidos. As porcentagens atômicas relativas (%) foram obtidas por meio do ajuste espectral utilizando curvas Lorentziano-Gaussianas e fundo do tipo Shirley.....	77
Tabela 9. Porcentagens atômicas de carbono e oxigênio, e a relação C/O obtidas a partir dos espectros XPS do tipo survey.....	78
Tabela 10. Dados extraídos dos espectros Raman dos materiais produzidos.....	81
Tabela 11. Teor metálico (%), diâmetro médio das partículas (d) e área superficial específica (S) (Pt ₃ Nb ₁ /C e Pt ₃ Nb ₁ /GO)	92
Tabela 12. Composição atômica da amostra determinada a partir da análise quantitativa dos espectros de varredura (Pt ₃ Nb ₁ /C e Pt ₃ Nb ₁ /GO)	93
Tabela 13. Resultados do ajuste dos espectros XPS de C 1s (Pt ₃ Nb ₁ /C e Pt ₃ Nb ₁ /GO)	95
Tabela 14. Resultados do ajuste dos espectros XPS de Pt 4f (Pt ₃ Nb ₁ /C e Pt ₃ Nb ₁ /GO)	98
Tabela 15. Razões I _f /I _b para os catalisadores na reação de oxidação de metanol (MOR).....	101
Tabela 16. Razões I _f /I _b para os catalisadores na reação de oxidação de etanol (EOR).....	104

LISTA DE SIGLAS

Sigla	Nome em inglês	Nome em português
at. %	Atomic percentage	Porcentagem atômica
CA	Chronoamperometry	Cronoamperometria
CVD	Chemical Vapor Deposition	Deposição Química de vapor
DAFC	Direct Alcohol Fuel Cell	Célula a Combustível Álcool Direto
DEFC	Direct Ethanol Fuel Cell	Célula a Combustível Etanol Direto
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell	Célula a Combustível Metanol Direto
DRX	X-ray Diffraction	Difração de raios X
EOR	Ethanol Oxidation Reaction	Reação de Oxidação do Etanol
GO	Graphene Oxide	Óxido de Grafeno
Hads	Hydrogen adsorption	Adsorção de Hidrogênio Atômico
HCl	Hydrochloric Acid	Ácido Clorídrico
HNO ₃	Nitric Acid	Ácido Nítrico
H ₂ SO ₄	Sulfuric Acid	Ácido Sulfúrico
HRTEM	High-Resolution Transmission Electron Microscopy	Microscopia Eletrônica Transmissão de Alta Resolução
I _{2D} /I _G	Intensity ratio of 2D and G bands	Proporção da Intensidade dos picos G e 2D

I_D/I_G	Intensity ratio of D and G bands	Proporção da Intensidade dos picos D e G
I_f/I_b	Forward and Backward scan currents	Correntes na Varredura Direta e Reversa
MET	Transmission Electron Microscopy	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Scanning Electron Microscopy	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOR	Methanol Oxidation Reaction	Reação de Oxidação do Metanol
rGO	Reduced Graphene Oxide	Óxido de Grafeno Reduzido
RHE	Reversible Hydrogen Electrode	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
SiC	Silicon Carbide	Carbeto de silício
UV-Vis	Ultraviolet-visible absorption spectroscopy	Espectroscopia de absorção região do ultravioleta-visível
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X

SUMARIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	ii
LISTA DE SIGLAS	iii
1 INTRODUÇÃO	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL ALIMENTADAS COM ÁLCOOIS	19
2.2 NIÓBIO COMO DOPANTE EM ELETROCATALISADORES ANÓDICOS....	23
2.3 ÓXIDO DE GRAFENO: SÍNTESE E EFICIÊNCIA CATALÍTICA.....	28
3 OBJETIVOS	36
3.1 OBJETIVO GERAL	36
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	36
4 CAPÍTULO 1. DOPAGEM DE NIÓBIO EM ELETROCATALISADORES DE Pt/C: SÍNTESE E ATIVIDADE CATALÍTICA NA OXIDAÇÃO DE METANOL	37
4.1 MATERIAIS E MÉTODO	38
4.1.1 Preparação dos Catalisadores	38
4.1.2 Caracterização Física e Morfológica	39
4.1.2.1 <i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	39
4.1.2.2 <i>Microscopia Eletrônica Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)</i>	40
4.1.2.3 <i>Difração de raios X (DRX)</i>	40
4.1.2.4 <i>Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS)</i>	41
4.1.3 Caracterização Eletroquímica	41
4.1.3.1 <i>Voltametria Cíclica (VC)</i>	41
4.1.3.2 <i>Cronoamperometria (CA)</i>	42
4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.2.1 Difração de Raios X (DRX)	42

4.2.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)	46
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM).....	52
4.2.4 Voltametria Cíclica (VC)	54
4.2.5 Cronoamperometria (CA)	61
4.3 CONCLUSÕES	63
5 CAPÍTULO 2. EFEITO DO ELETRÓLITO NA PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO POR ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA A PARTIR DE PILHAS DESCARREGADAS	64
5.1 MATERIAIS E MÉTODO	66
5.1.1 Soluções e Reagentes	66
5.1.2 Procedimento de Esfoliação Eletroquímica	66
5.1.3 Técnicas de Caracterização Física	69
5.1.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	69
5.1.3.2 Difração de raios X (DRX)	69
5.1.3.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	69
5.1.3.4 Espectroscopia Raman.....	69
5.1.3.5 Espectroscopia de absorção região do ultravioleta-visível (UV-Vis).....	70
5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	71
5.2.2 Difração de Raios X (DRX)	73
5.2.3 Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X (XPS)	75
5.2.4 Espectroscopia Raman	79
5.2.5 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).....	82
5.2.6 Efeito dos Eletrólitos na Preparação de GO	84
5.3 CONCLUSÕES	86
6 CAPÍTULO 3. INFLUÊNCIA DO GO NA SÍNTESE E ATIVIDADE CATALÍTICA EM ELETROCATALISADORES Pt-Nb NA OXIDAÇÃO DE METANOL E ETANOL	87
6.1 MATERIAIS E MÉTODO	87

6.1.1	Preparação dos Catalisadores	87
6.1.2	Caracterizações Físicas	88
6.1.2.1	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	88
6.1.2.2	<i>Difração de raios X (DRX)</i>	88
6.1.2.3	<i>Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS)</i>	88
6.1.3	Caracterização Eletroquímica	89
6.1.3.1	<i>Voltametria Cíclica (VC)</i>	89
6.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	90
6.2.1	Difração de Raios X (DRX)	90
6.2.2	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)	93
6.2.3	Voltametria Cíclica (VC)	99
6.2.3.1	<i>Reação de Oxidação do Metanol (MOR)</i>	100
6.2.3.2	<i>Reação de Oxidação do Etanol (EOR)</i>	102
7	CONCLUSÕES FINAIS.....	105

REFERÊNCIAS

1 INTRODUÇÃO

O crescimento acelerado da população mundial, aliado ao aumento da demanda global por energia e à progressiva escassez dos combustíveis fósseis, impulsionam a busca por alternativas energéticas sustentáveis. Nesse contexto, a transição para fontes renováveis de energia e o desenvolvimento de tecnologias de conversão mais eficientes e de menor impacto socioambiental configuram-se como desafios centrais para a comunidade científica contemporânea. Entre as tecnologias promissoras, as células a combustível destacam-se por sua capacidade de converter diretamente energia química em energia elétrica, com alta eficiência e emissão reduzida de poluentes. No entanto, a viabilidade comercial dessas tecnologias ainda é limitada por fatores como o alto custo dos catalisadores à base de metais nobres e a degradação dos materiais empregados. Assim, torna-se fundamental a busca por novos eletrocatalisadores com maior desempenho, durabilidade e viabilidade econômica, além do aproveitamento de resíduos sólidos como fonte de materiais funcionais.

A presente tese foi estruturada em capítulos independentes, organizados de forma a permitir a leitura autônoma de cada estudo, sem prejuízo da compreensão da linha de pesquisa como um todo. A metodologia foi incorporada diretamente às seções de resultados e discussão, com o objetivo de contextualizar as escolhas experimentais e seus respectivos desdobramentos de maneira mais fluida e integrada.

O Capítulo 1 investiga os efeitos da dopagem com nióbio (Nb) em eletrocatalisadores à base de platina suportada em carbono Vulcan (Pt/C). Foi realizada a síntese pelo método de redução química via borohidreto de sódio (NaBH_4). Avaliou-se as alterações morfológicas e eletrônicas promovidas pelo Nb, bem como seu impacto na atividade catalítica na oxidação de metanol e etanol. Considerando que o Brasil detém

mais de 90% das reservas mundiais de nióbio, o estudo também contribui para o aproveitamento estratégico desse recurso nacional.

No Capítulo 2, busca-se valorizar resíduos tecnológicos por meio da reciclagem de pilhas descarregadas, com ênfase na esfoliação eletroquímica do grafite presente nesses dispositivos. O objetivo principal é compreender a influência do eletrólito utilizado na produção de óxido de grafeno (GO), avaliando-se parâmetros como eficiência de esfoliação, qualidade estrutural do material e potencial de aplicação como suporte eletrocatalítico.

O Capítulo 3 dá continuidade à linha de investigação ao empregar o GO obtido no capítulo anterior como suporte na síntese de eletrocatalisadores bimetálicos à base de Pt e Nb. Nesse capítulo, é apresentada a síntese via redução com borohidreto e caracterização do material Pt_3Nb_1/GO , analisando-se as correlações entre estrutura, composição e desempenho eletrocatalítico em reações relevantes para células a combustível a álcool (metanol e etanol).

A tese, portanto, propõe uma abordagem integrada que contempla desde o reaproveitamento de resíduos sólidos na produção de materiais avançados até o desenvolvimento racional de catalisadores com menor impacto ambiental, o que contribui para o avanço científico e tecnológico na área de energias limpas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL ALIMENTADAS COM ÁLCOOIS

Diante do rápido crescimento populacional, da crescente demanda global por energia e do esgotamento dos combustíveis fósseis, um dos principais desafios enfrentados pelos pesquisadores atualmente é conciliar o avanço tecnológico com o uso de fontes de energia renováveis que causem menor impacto socioambiental. O principal

objetivo do Acordo de Paris, assinado em 2015, foi considerar maneiras pragmáticas de combater as mudanças climáticas, com a exploração de alternativas para geração de energia (SUDHAKAR *et al.*, 2019). Essas alternativas, com alto potencial de redução de dióxido de carbono (CO₂, incluem energia geotérmica, hidrogênio, energia solar e biocombustíveis (MURUGESAN *et al.*, 2019; RAMEZANIZADEH *et al.*, 2019). Conforme previsto pela Agência Internacional de Energia, a participação das energias renováveis aumentará significativamente e em 18% como fonte primária de energia até 2035 (AAKKO-SAKSA *et al.*, 2019; MAREFATI *et al.*, 2019). A energia solar e eólica, por exemplo, apresentam bom desempenho na indústria energética, mas a sua intermitência exige um dispositivo de armazenamento ou conversão de energia para tornar o sistema mais eficiente e econômico.

Células a combustível alimentadas por fontes renováveis tornaram-se gradualmente uma escolha para geração de energia devido à sua alta eficiência de conversão e baixas emissões de poluentes (CUI *et al.*, 2011). Essas células são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente energia química obtida de uma reação redox em energia elétrica (MA *et al.*, 2013). Como fontes de energia sustentáveis e ecológicas, o hidrogênio e biocombustíveis à base de carbono, podem ser utilizadas nas células a combustível com alta eficiência e com uma maior confiabilidade, elas têm uma ampla gama de aplicações, desde dispositivos portáteis até usinas de energia (FARZANEH *et al.*, 2019; MU *et al.*, 2020). Dentre os potenciais combustíveis líquidos para as células, os álcoois têm atraído a maior parte da atenção, pois são fáceis de oxidar e com potenciais de redução próximos ao do hidrogênio (COUTANCEAU *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2019). Este fato garante que uma célula a combustível alimentada com álcool, conhecida como célula a combustível de álcool direto (*Direct Alcohol Fuel Cell – DAFC*), possa apresentar potenciais de circuito aberto superiores a 1,00 V. As DAFCs

mais investigadas utilizam metanol (*Direct Methanol Fuel Cell – DMFC*) e etanol (*Direct Ethanol Fuel Cell – DEFC*). O uso de metanol e etanol em células apresenta diversas vantagens importantes: (a) o metanol e o etanol são fáceis de armazenar e distribuir; (b) possuem alta densidade energética volumétrica (CHEN *et al.*, 2015); (c) ambos podem ser obtidos por fermentação ou transformação de biomassa e biomassa residual com processos ecologicamente corretos que contribuem para a economia circular (YUN, 2020). As células a combustível convertem energia química em energia elétrica por meio de reações eletroquímicas que ocorrem em um conjunto de eletrodos (ânodo e cátodo, responsáveis pelas reações de oxidação e redução, respectivamente), um eletrólito, que permite o transporte iônico entre os eletrodos, eletrocatalisadores, que aceleram as reações eletroquímicas, e placas difusoras, que distribuem os gases combustível e oxidante. No ânodo da célula, encontram-se o eletrocatalisador e a placa difusora de gás, conforme ilustrado no modelo da Figura 1.

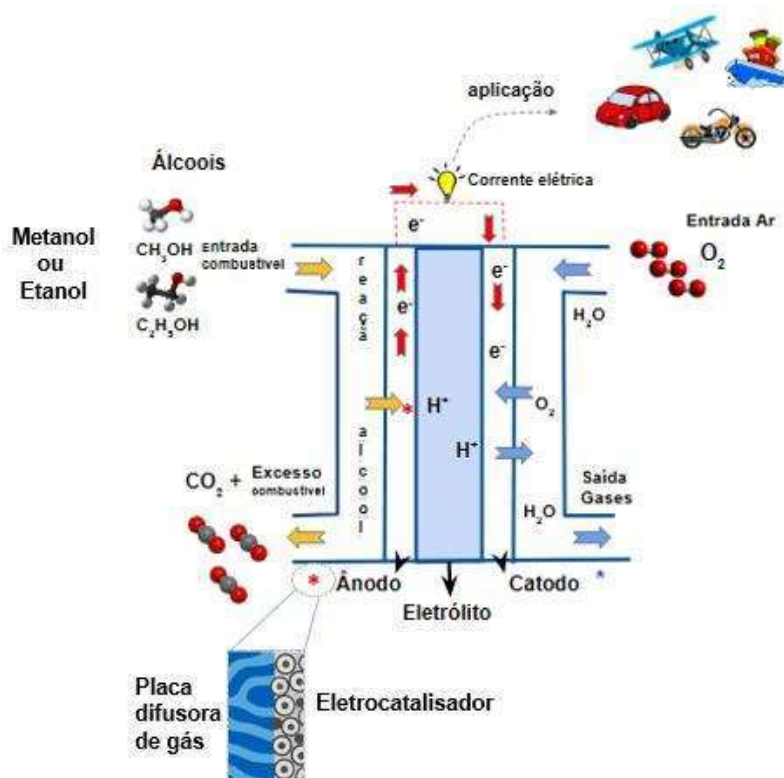


Figura 1. Funcionamento célula a combustível alimentada a álcool. Fonte: Autor

A busca por eletrocatalisadores anódicos com maior eficiência nas reações eletroquímicas e menor custo tem impulsionado o desenvolvimento de materiais híbridos baseados na combinação de dopantes metálicos e suportes condutores avançados. Nesse contexto, a utilização de nióbio (Nb) e óxido de grafeno (GO) têm despertado crescente interesse devido às propriedades com efeito sinérgico que apresentam quando aplicados em sistemas eletrocatalíticos.

O nióbio, seja na forma metálica ou de óxidos (Nb_xO_y), tem se mostrado um dopante eficiente em estruturas metálicas como a platina (Pt). Segundo Ramesh *et al.* (2014) esse sistema promove modificações na estrutura eletrônica e introduz efeitos de tensão que favorecem a adsorção e a conversão de espécies reativas (RAMESH *et al.*, 2014). Além disso, a presença de Nb contribui para o aumento da tolerância ao envenenamento por monóxido de carbono (CO), prolongando a vida útil do catalisador e mantendo sua atividade ao longo dos ciclos eletroquímicos (ROCHA *et al.*, 2013). Paralelamente, o óxido de grafeno (GO) surge como um suporte versátil, que possui elevada área superficial e rica funcionalização superficial (grupos carboxila, epóxi e hidroxila), que facilita a ancoragem homogênea de nanopartículas metálicas. Essa característica promove uma maior dispersão dos sítios ativos, um aumento da área eletroquimicamente ativa e melhora a estabilidade contra a aglomeração e sinterização das partículas (IORDACHE *et al.*, 2023).

Dessa forma, a integração de Nb como dopante metálico e GO como suporte funcional em eletrocatalisadores resulta em sistemas catalíticos com melhoras em seu desempenho, caracterizados por uma maior atividade eletrocatalítica, melhor estabilidade estrutural e uma maior resistência à desativação por espécies intermediárias. Tais avanços são fundamentais para o desenvolvimento de tecnologias limpas e

sustentáveis, o que evidencia a relevância de aprofundar as investigações sobre esta classe de materiais.

2.2 NIÓBIO COMO DOPANTE EM ELETROCATALISADORES ANÓDICOS

Dentre os componentes essenciais das células a combustível, o ânodo é particularmente crítico, pois é o local onde ocorre a oxidação do combustível, etapa determinante para o seu desempenho, durabilidade e eficiência global do sistema (SON *et al.*, 2024). Atualmente, os eletrocatalisadores anódicos à base de platina (Pt) são amplamente utilizados devido à sua excelente atividade catalítica em meios ácidos; no entanto, a Pt é um metal nobre com alto custo e com fontes de produção limitadas (ANTOLINI *et al.*, 2015; TRAN *et al.*, 2018). Além disso, os catalisadores à base de Pt são facilmente envenenados por CO, o que diminui sua eficiência (PALMA *et al.*, 2020). Por essas razões, a pesquisa em células de combustível está conduzindo para o uso de metais alternativos para substituir ou combinar com a Pt no ânodo. Grupos de pesquisa se dedicam a investigar o papel da Pt combinada com outros metais na oxidação de álcoois. Catalisadores bimetálicos e trimetálicos, como Pt-M e Pt-M₁M₂ (M, M₁ ou M₂ = Ru, Sn, Pd, Te, Co e Rh), suportados em diferentes matrizes, visam reduzir a quantidade de metal nobre necessária e aumentar a eficiência catalítica, minimizando o envenenamento por CO da reação de oxidação do álcool (ÇÖGENLI; YURTCAN, 2018; YU *et al.*, 2018; YU *et al.*, 2023; VEGA-PAREDES *et al.*, 2023; ALABI *et al.*, 2023; SANTOS *et al.*, 2024; ZHOU *et al.*, 2023).

A razão atômica entre platina e um metal de transição secundário (M) em eletrocatalisadores bimetálicos desempenha um papel crucial na modulação do desempenho catalítico, da estabilidade estrutural e da resistência a intermediários ao envenenamento. Dentre diversas composições, a formulação na razão 3:1 (Pt₃M) tem se

destacado como particularmente vantajosa, estabelecendo um equilíbrio ideal entre modificação eletrônica e estabilidade da liga, o que é especialmente relevante para a oxidação de álcoois em aplicações com células a combustível. (DU *et al.*, 2018; CHEN *et al.*, 2022; CHEN *et al.*, 2024; PENG *et al.*, 2020; YU *et al.*, 2024).

Avanços adicionais na compreensão da proporção estequiométrica foram fornecidos por Du *et al.* (2018), que realizaram estudos periódicos baseados na teoria da densidade funcional (*Density Functional Theory*) para construir uma rede detalhada da reação de decomposição do metanol (*Methanol Decomposition Reaction*) em superfícies de Pt₃Ni(100). Os estudos indicaram que a clivagem inicial da ligação O–H no metanol é cineticamente mais favorável. No entanto, devido à baixa barreira energética para a desidrogenação subsequente, dois caminhos competitivos podem ocorrer: uma via intermediária com a formação de íon metóxido (CH₃O⁻) e outra via com a de radical hidroximetil (CH₂OH*), ambos convergindo para a formação de CO. Essas elucidções mecanísticas destacam o potencial catalítico das superfícies Pt₃Ni e orientam o projeto racional de eletrocatalisadores para reações de oxidação metanol (*Methanol Oxidation Reaction* – MOR).

A influência da ordenação atômica na atividade catalítica também foi explorada por Chen *et al.* (2022), que sintetizaram nanopartículas *core-shell* do tipo Pt₃M@Pt (M = Fe, Mn) por meio de um método de alta temperatura confinado por enxofre. Os resultados revelaram que um maior grau de ordenação intermetálica está correlacionado com maior atividade para MOR e melhor tolerância ao CO. Esse aprimoramento foi atribuído à tensão de rede compressiva induzida pelo núcleo Pt₃M ordenado sobre a casca rica em Pt, conforme demonstrado por simulações da teoria densidade funcional. A deformação modulou a estrutura eletrônica da superfície,

enfraquecendo a adsorção de CO* e reduzindo a barreira de energia livre para a transformação de CO* em COOH*, favorecendo a remoção eficiente dos intermediários.

Chen *et al.* (2024) desenvolveram um eletrodo livre de ligantes, composto por uma liga Pt₃Cu ancorada em WO₃ nanoporoso tridimensional, com o objetivo de aprimorar a MOR em DMFCs. Por meio de uma abordagem sintética que combinou oxidação anódica e eletrodeposição, os autores obtiveram uma estrutura com alta área superficial e forte adesão ao suporte de WO₃. A incorporação de Cu na liga induziu compressão de rede, o que reduziu a adsorção de CO e melhorou a estabilidade catalítica. O eletrodo apresentou desempenho eletrocatalítico excepcional, com aumento de 2,77 vezes na atividade específica (2,15 mA cm⁻²) e de 4,8 vezes na atividade mássica (853 mA mgPt⁻¹) em comparação com catalisadores comerciais Pt/C.

Peng *et al.* (2020) desenvolveram uma rede de nanofios bimetálicos de Pt₃Mn (*nanowire networks* – NWNs), sintetizada por meio de uma abordagem *soft-template* assistida por CTAB. O catalisador obtido apresentou uma nanoestrutura altamente interconectada e uma distribuição homogênea da liga metálica, resultando em melhorias significativas tanto na atividade catalítica quanto na durabilidade. As NWNs de Pt₃Mn demonstraram atividade mássica de 0,843 mgPt⁻¹ e atividade específica de 1,8 mA cm⁻², aproximadamente o dobro do desempenho do Pt/C comercial.

Outro avanço significativo foi relatado por Yu *et al.* (2024), que sintetizaram nanopartículas intermetálicas ordenadas de Pt₃Ti e Pt₃V por meio de uma rota de redução livre de surfactantes, utilizando uma matriz de KCl e trietilboroidreto de potássio (KPt₃BH), sob condições rigorosamente isentas de oxigênio e em solventes apróticos. A encapsulação das partículas pela matriz salina de KCl evitou a aglomeração durante o tratamento térmico. Os catalisadores resultantes, Pt₃Ti/C e Pt₃V/C, atingiram atividades mássicas de 200,2 e 149,4 mA·mgPt⁻¹, respectivamente, a 0,5 V em relação ao

eletrodo reversível de hidrogênio (*Reversible Hydrogen Electrode* - RHE), superando amplamente o valor de referência de 53,6 mA mgPt⁻¹ do Pt/C comercial. Esses resultados demonstram que a combinação entre ordenação intermetálica e estratégias sintéticas controladas pode melhorar significativamente tanto a atividade quanto a estabilidade de eletrocatalisadores à base de Pt para MOR.

Nesse contexto, o nióbio (Nb) tem emergido como um material promissor para eletrocatalisadores, especialmente em combinação com metais preciosos como platina e paládio. O nióbio possui propriedades únicas, que inclui alta resistência à corrosão e boa condutividade elétrica, que contribuem para a estabilidade e eficiência dos eletrocatalisadores (SOUZA *et al.*, 2020). No Brasil, aproximadamente 90% da produção de Nb é convertida em ligas de ferronióbio contendo cerca de 60–70% de Nb, sendo utilizadas principalmente em aços microligados de alta resistência (HSLA). Os 10% restantes são destinados a aplicações especializadas, que inclui os óxidos de Nb e outros produtos de alto valor agregado (ZENG *et al.*, 2024).

O Nb e seus óxidos apresentam diversas aplicações no campo da eletrocatalise. Pesquisas recentes avançam na direção da modificação estrutural de catalisadores, seja por meio do ajuste da razão mássica metal/óxido ou pela otimização do material suporte utilizado para ancorar os metais e óxidos. Em seus estudos, Ramesh *et al.* (2014) demonstraram que as nanopartículas de NbPt₃ apresentam maior estabilidade eletroquímica do que nanopartículas de Pt puro quando submetidas a ciclos repetidos em solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) (RAMESH *et al.*, 2014). Além disso, essas nanopartículas mostram atividade eletrocatalítica aprimorada na eletro-oxidação de etanol e/ou ácido fórmico. Melhorias adicionais na atividade e na tolerância ao monóxido de carbono (CO) foram observadas com o desenvolvimento de catalisadores bimetálicos PtNi/NbN-C para a eletro-oxidação do metanol em meio alcalino (HU *et al.*, 2024). Esses

achados destacam a interação sinérgica entre os componentes metálicos e o suporte à base de Nb, que desempenha um papel fundamental no aumento tanto da durabilidade quanto do desempenho eletrocatalítico do sistema (HU *et al.*, 2024).

Nas últimas décadas, os óxidos de nióbio (Nb_xO_y) ganharam importância na indústria de alta tecnologia devido às suas aplicações industriais especializadas, particularmente em processos catalíticos, com ênfase na catálise heterogênea e na fotocatalise (PILAREK *et al.*, 2017). Justin *et al.* (2010) demonstraram que o desempenho da eletro-oxidação do metanol depende da quantidade de Nb_2O_5 utilizada, e que as densidades de corrente de pico para a eletro-oxidação do metanol são significativamente maiores (~80%) em Pt- $Nb_2O_5(2:2)/C$ do que em Pt-Ru(2:1)/C. Além disso, o eletrocatalisador Pt- $Nb_2O_5(2:2)/C$ apresentou uma menor queda na densidade de corrente ao longo do tempo em comparação ao Pt-Ru(2:1)/C, sugerindo uma boa tolerância ao CO. A resposta eletroquímica aprimorada é atribuída ao efeito sinérgico entre Pt e Nb_2O_5 (JUSTIN *et al.*, 2010). Rocha *et al.* (2013) avaliaram a atividade eletrocatalítica de nanopartículas de Pt- Nb_2O_5 na oxidação do etanol. Eles descobriram que Pt- Nb_2O_5/C na forma cristalina gerou densidades de corrente mais elevadas do que sua fase amorfa. No entanto, não foi eficaz na oxidação completa do etanol, no que resulta em ácido acético como um produto principal (ROCHA *et al.*, 2013). Chun *et al.* (2010) sintetizaram catalisador de Pt/C com Nb_2O_5 tolerante ao CO para DMFC. Eles observaram que o catalisador Pt- Nb_2O_5/C tratado termicamente a 400 °C apresentou a melhor atividade eletrocatalítica para a oxidação de CO e metanol. Os autores sugeriram que o bom desempenho decorre de um efeito sinérgico entre a Pt e o Nb_2O_5 (CHUN *et al.*, 2010).

Shi *et al.* (2024) estudaram nanobastões de Pt suportados em céria (CeO_2) dopada com Nb como um catalisador de ânodo promissor para as células a

combustível com eletrólito polimérico. Os autores evitaram deliberadamente o uso de suportes à base de carbono devido à sua suscetibilidade à corrosão eletroquímica sob as condições operacionais da célula a combustível. Em vez disso, relataram que os nanobastões de Pt suportados em céria dopada com Nb apresentam durabilidade excepcional sob condições de alto potencial, particularmente durante eventos de escassez de hidrogênio. Esse sistema catalítico também contribui para maior estabilidade da membrana de eletrólito polimérico, principalmente devido à redução da degradação oxidativa. A morfologia anisotrópica dos nanobastões de Pt, em sinergia com as interações eletrônicas e estruturais envolvendo espécies de cério (Ce) e Nb, fundamenta as melhorias observadas tanto na atividade catalítica quanto na estabilidade eletroquímica para a reação de oxidação de hidrogênio (SHI *et al.*, 2024).

Além disso, a incorporação de revestimentos de óxidos de Nb em superfícies eletrocatalíticas demonstrou aumentar ainda mais a durabilidade de catalisadores nanoestruturados, ao mesmo tempo em que melhora o desempenho catalítico e mitiga os efeitos adversos do envenenamento por impurezas (HADLEY *et al.*, 2024).

2.3 ÓXIDO DE GRAFENO: SÍNTESE E EFICIÊNCIA CATALÍTICA

O grafeno e seus derivados possuem propriedades notáveis, que inclui alta condutividade, espessura reduzida, resistência, flexibilidade e maleabilidade (PAPAGEORGIU *et al.*, 2019). O grafeno puro é uma molécula bidimensional composta por uma folha perfeitamente plana de átomos de carbono hibridizados sp^2 (ALI *et al.*, 2019). Essa folha é altamente compacta, com uma única camada de carbono organizada em uma estrutura hexagonal tipo favo de mel, por meio de ligações σ e π (ALI *et al.*, 2019). Na hibridização sp^2 , os átomos de carbono compartilham três elétrons de

valência com outros três átomos, formando ligações σ em um arranjo trigonal plano, com ângulos de 120° . O elétron restante ocupa o orbital pz, que é perpendicular ao plano das ligações σ , permitindo a formação de ligações π com outros orbitais pz (SMITH *et al.*, 2019). Essa configuração eletrônica única é responsável pelas propriedades excepcionais do material.

Entre as variantes de grafeno mais estudadas estão o óxido de grafeno (GO) e o óxido de grafeno reduzido (rGO), amplamente utilizados na pesquisa e na indústria. O GO, uma forma oxidada do grafeno, apresenta grupos funcionais oxigenados como hidroxila, ácido carboxílico e carbonila, que afetam sua estrutura e propriedades (TAHRIRI *et al.*, 2019). Imperfeições como defeitos, desordem e fragmentação são comuns em folhas de GO devido ao processo de oxidação, mas essas características podem ser mitigadas pela redução a óxido de grafeno reduzido. Esse processo restaura parcialmente as propriedades do grafeno, o que permite a sua aplicação em diferentes setores (LEE *et al.*, 2019). O GO apresenta grupos funcionais de oxigênio ligados fora do plano basal, conforme mostra a Figura 2, no modelo de Lerf e Klinowski. enquanto o rGO busca recuperar as propriedades do grafeno puro ao reduzir esses grupos (DREYER *et al.*, 2010). O grafeno puro, por sua vez, consiste em uma única camada de carbonos conectados em rede hexagonal, sem ligações entre as camadas adjacentes (LEE *et al.*, 2008).

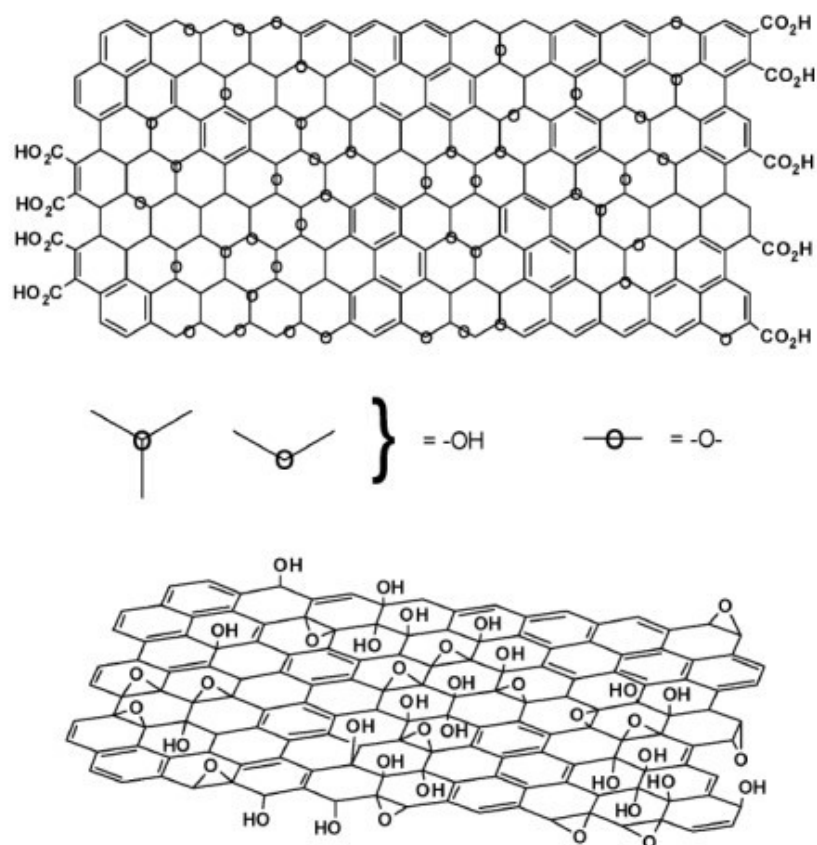


Figura 2. Estrutura do óxido de grafeno com grupos funcionais de oxigênio conforme modelo de Lerf e Klinowski (adaptado DREYER *et al.*, 2010).

No plano basal da estrutura (plano (002)), os átomos de carbono estão conectados por ligações químicas covalentes, que são fortes e responsáveis pela estabilidade da camada. Já entre as diferentes lâminas, a interação ocorre por meio de ligações mais fracas, do tipo Van der Waals, que permitem o empilhamento das camadas, conforme mostra a Figura 3 (CAMARGOS *et al.*, 2017).

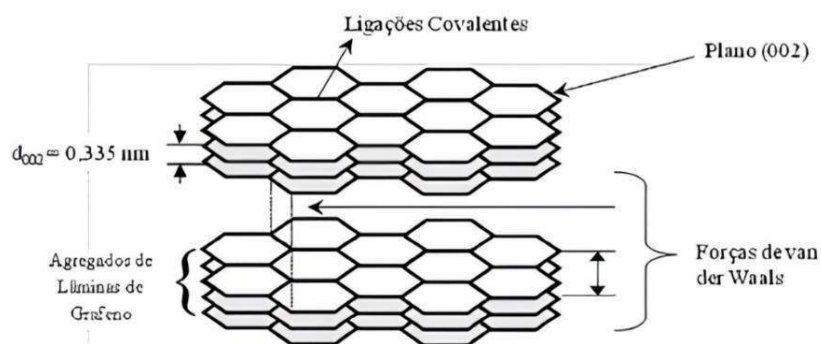


Figura 3. Estrutura simplificada do GO (CAMARGOS *et al.*, 2017).

O grafeno tem sido amplamente estudado no setor eletrônico devido às suas propriedades elétricas excepcionais, como condutividade elétrica de cerca de 2×10^4 S cm⁻¹ e mobilidade eletrônica de aproximadamente 2×10^5 cm² V⁻¹ s⁻¹ em temperatura ambiente (SEGUNDO *et al.*, 2016). Essas propriedades são consequência da sua estrutura eletrônica, conforme ilustrada na Figura 4. Em materiais isolantes e semicondutores, as bandas de valência e condução são separadas por um "gap" (lacuna), o que impede a condução elétrica. No entanto, no grafeno, não há esse gap significativo na zona de *Brillouin*, como mostrado na Figura 4(a) (ZHANG *et al.*, 2009). Como resultado, os elétrons no grafeno apresentam alta mobilidade, movendo-se livremente através do material. A Figura 4(b) mostra os pontos de *Dirac*, onde as bandas de energia se aproximam. Nessas regiões, os elétrons se comportam como férmions de *Dirac* e se movem com uma velocidade de aproximadamente 10^6 m s⁻¹ (ORLITA, POTEMSKI, 2010).

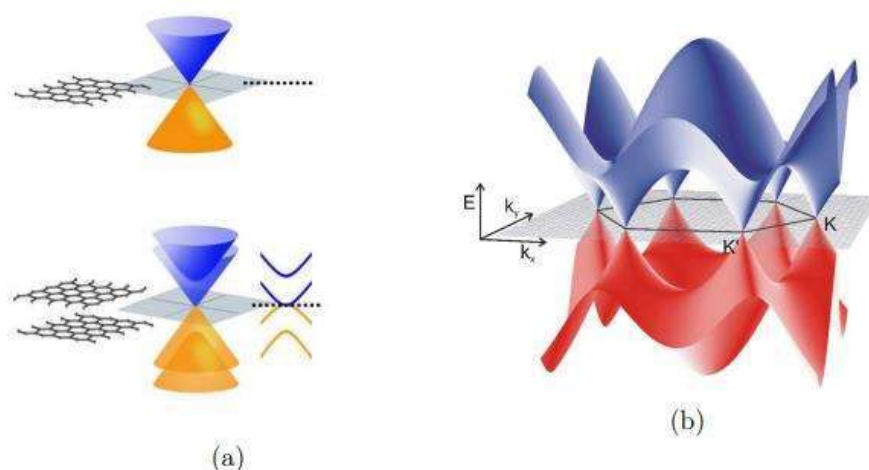


Figura 4. (a) Bandas energéticas (ZHANG *et al.*, 2009) e (b) pontos de *Dirac* na estrutura energética de camadas de grafeno (ORLITA, POTEMSKI, 2010).

O grafeno pode ser obtido a partir do grafite, onde o processo envolve

a superação das forças de van der Waals que mantêm unidas as camadas de carbono na estrutura tridimensional do grafite (XIA *et al.*, 2014). A síntese do grafeno pode ser obtida por dois tipos de processos: a) *bottom-up* e b) *top-down*, conforme mostra a Figura 5.

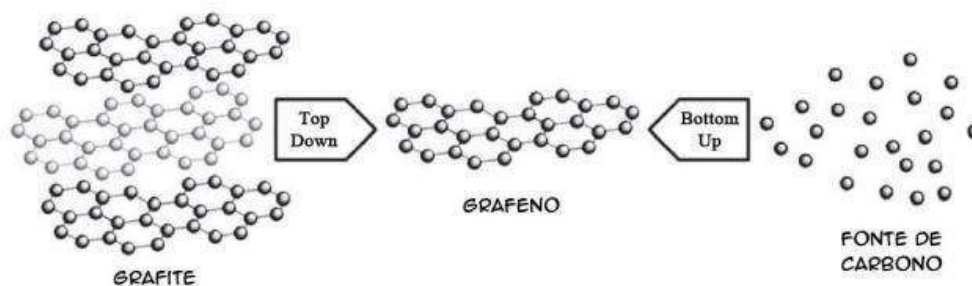


Figura 5. Simplificação dos métodos de produção de grafeno top-down e bottom-up (LEE *et al.*, 2019).

O processo *bottom-up*, constrói o grafeno a partir de moléculas individuais, e o processo *top-down* desagrega estruturas complexas para isolar o material (KIM *et al.*, 2010; YI *et al.*, 2015). No processo *bottom-up*, técnicas como deposição química de vapor (CVD) e crescimento epitaxial em substratos de carbeto de silício (SiC) são amplamente utilizadas. O método por CVD, conforme Figura 6 ocorre sobre metais catalisadores com a decomposição de gases orgânicos (hidrocarbonetos) e outras fontes de biomassas em temperaturas elevadas. Devido à alta temperatura na superfície do catalisador, os precursores de carbono se dissociam e o átomo de carbono se difunde através da superfície do metal e, posteriormente, formar uma folha de grafeno. A CVD permite a formação de grafeno com poucas imperfeições, mas é limitada pelo alto custo e pela necessidade de purificação (LEE *et al.*, 2019; BAE *et al.*, 2010).

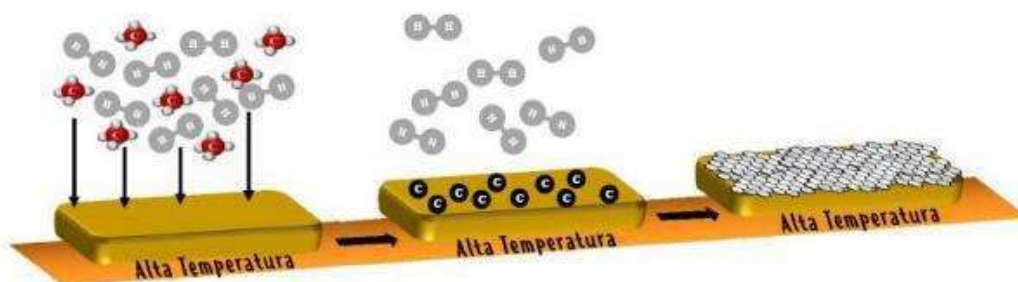


Figura 6. Representação esquemática da síntese de grafeno pelo método CVD (LEE *et al.*, 2019).

O crescimento epitaxial sobre substratos de carbeto de silício (SiC) é um método de decomposição do mesmo, no qual o SiC é aquecido em vácuo ou atmosfera inerte, resultando na sublimação do silício (Si) e agregação de átomos de carbono, na qual se organizam na forma de grafeno. O crescimento epitaxial em SiC, embora eficiente, também enfrenta barreiras econômicas devido ao custo energético e ao tamanho reduzido dos substratos (TETLOW *et al.*, 2014). No processo *top-down*, métodos como a esfoliação mecânica e o método de *Hummers* destacam-se pela simplicidade e escalabilidade (PATON *et al.*, 2014; GAMICA, 2017]. A esfoliação mecânica consiste na repetição do processo de redução do número de camadas de grafeno a partir de um grafite de alta pureza com o uso de uma fita adesiva (scotch tape), de modo que o grafeno fique preso na fita, e posteriormente transferida a um substrato. Apesar de que esse método é de baixo custo, ele é limitado em termos de produção em larga escala (COSTA, 2017). O método de *Hummers* (ou o método de *Hummers* modificado) é utilizado para a produção de óxido de grafeno ou óxido de grafeno reduzido, sendo composto por duas ou três etapas. A primeira etapa sendo a oxidação química do grafite com uso de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e permanganato de potássio ($KMnO_4$), a segunda etapa, consiste na esfoliação do grafite com o uso do banho ultrassom, e se necessário, uma terceira etapa de redução química, diminuindo os grupos oxigenados presentes na estrutura, obtendo o

rGO. Esse método é amplamente utilizado, mas resulta em materiais com imperfeições estruturais (COSTA, 2017).

Para aplicações industriais, o grafeno e seus derivados precisam ser produzidos de forma mais econômica em comparação com os materiais existentes. Alcançar esse objetivo representa um desafio significativo, o que exige processos de síntese que sejam economicamente viáveis, escaláveis e com alta qualidade de produto (YU *et al.*, 2015; GUEX *et al.*, 2017). Uma abordagem promissora é a esfoliação eletroquímica, que utiliza poucos reagentes químicos, é econômica e apresenta uma alta eficiência para produção em larga escala (KUMAR *et al.*, 2019; SINGH *et al.*, 2014). A rota eletroesfoliação do grafite faz parte do grupo de esfoliações químicas. O processo usa um sinal de corrente para inserir íons entre as folhas de grafeno da estrutura do grafite e assim quebrar as forças de Van der Waals que as retêm juntas, a fim de liberar estruturas de grafeno no eletrólito (LIU *et al.*, 2019).

Nesses contextos, a pesquisa avança no desenvolvimento de suportes capazes de otimizar o desempenho da Pt, sendo o óxido de grafeno (GO) e sua versão reduzida (rGO) materiais de grande destaque na atividade catalítica. O GO apresenta características favoráveis como alta área superficial, presença de grupos funcionais oxigenados que promovem forte ancoragem de nanopartículas metálicas, e condutividade ajustável. Já o rGO mantém uma elevada condutividade elétrica, próxima à do grafeno, ao mesmo tempo em que preserva defeitos estruturais úteis para a dispersão homogênea de metais e para a remoção de espécies intermediárias, como CO (SAHOO; RAO, 2020).

Diversos estudos evidenciam avanços significativos na aplicação de GO e rGO como suporte anódico em DAFCs. Ramakrishnan *et al.* (2019) verificaram que a dopagem de rGO com MoS₂ e nitrogênio, associada à deposição de nanopartículas de Pt, resultou em maior densidade de corrente e durabilidade durante a oxidação de metanol.

Já Sahoo e Rao (2020) destacaram que catalisadores à base de Pt suportados em híbridos NbC/Mo₂C-rGO alcançaram densidade de corrente de até 836,4 mA mgPt⁻¹ (mais que o dobro do Pt/C), graças à sinergia entre as fases metálicas e os defeitos estruturais dos suportes. Zhao *et al.* (2022) desenvolveram nanofios de Pt suportados em monocamadas de GO, sem o uso de surfactantes, que apresentaram atividade eletrocatalítica três vezes maior que a do Pt/C comercial, com menor potencial de início de oxidação e maior resistência ao envenenamento por CO. Outro avanço notável foi relatado por Yellatur *et al.* (2022), que produziram um catalisador bimetálico Pt-Pd/rGO com partículas homogêneas (~3,1 nm), obtido por redução química. Esse sistema apresentou atividade específica de 0,358 mA µgPt⁻¹ na oxidação de etanol, superando o Pt/rGO (1,9 vezes) e o Pt/C (2,5 vezes), atribuída à forte interação sinérgica entre os metais e o suporte. No campo da durabilidade, Son *et al.* (2023) demonstraram que a incorporação de camadas poliméricas funcionais ao rGO no ânodo aumenta a retenção da atividade eletrocatalítica após 500 ciclos, devido a uma maior estabilidade estrutural e resistência à degradação em ambientes com baixa umidade. De forma complementar, Oliveira *et al.* (2020) mostraram que eletrodos de grafite-epóxi com NiOOH ancorado em rGO possuem boa atividade eletrocatalítica para oxidação de etanol em meio alcalino, com sensibilidade de 1,80 µA mM⁻¹ e limite de detecção de 2,73 mM.

Dessa forma, observa-se que o uso de GO e rGO como suportes anódicos não apenas amplia a eficiência da Pt, mas também reduz o teor metálico necessário e aumenta a estabilidade dos eletrodos. Essa abordagem representa um caminho promissor para a viabilização comercial das DAFCs. Ainda assim, são necessárias mais pesquisas voltadas à escalabilidade, controle morfológico dos suportes e desempenho em condições de operação.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O estudo tem como objetivo produzir eletrocatalisadores bimetálicos Pt-Nb suportados em carbono Vulcan ou óxido de grafeno para oxidação de álcoois para uso em células a combustível.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar catalisadores bimetálicos Pt-Nb (3:1) suportados em carbono Vulcan, via redução química por borohidreto de sódio.

Avaliar a eficácia do processo de síntese dos eletrocatalisadores suportados em carbono Vulcan por técnicas físico-químicas: Difração de raios X (DRX); Espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Verificar o efeito da dopagem de Nióbio em eletrocatalisadores Pt/C na atividade catalítica oxidação de metanol por técnicas eletroquímicas: Voltametria Cíclica (VC) e Cronoamperometria (CA).

Obter óxido de grafeno por meio da esfoliação eletroquímica do grafite, seguida de tratamento ultrassônico, para avaliar o efeito de diferentes eletrólitos ácidos esfoliante. Caracterizar o óxido de grafeno por difração de raios X (DRX); espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS); espectroscopia Raman; espectroscopia UV-Vis; microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Comparar o desempenho eletroquímico dos eletrocatalisadores Pt-Nb suportados em óxido de grafeno na atividade catalítica oxidação de etanol.

4 CAPÍTULO 1. DOPAGEM DE NIÓBIO EM ELETROCATALISADORES DE Pt/C: SÍNTESE E ATIVIDADE CATALÍTICA NA OXIDAÇÃO DE METANOL¹

O presente capítulo relata a síntese e caracterizações físicas e eletroquímicas de catalisadores bimetálicos de Pt₃Nb₁ suportados em carbono Vulcan (Pt₃Nb₁/C), preparados pelo método de redução química que utiliza borohidreto de sódio (NaBH₄) como agente redutor. Este estudo visa investigar os efeitos estruturais, morfológicos e eletroquímicos da incorporação de Nb na matriz de Pt, considerando sua capacidade de alterar a estrutura eletrônica da Pt, aumentar a dispersão de nanopartículas e melhorar a resistência ao envenenamento por CO. Além dessas vantagens eletrocatalíticas, o Nb é um material estrategicamente relevante, particularmente para o Brasil, que detém aproximadamente 90% do suprimento global.

A novidade deste trabalho reside na utilização de uma razão atômica Pt-Nb específica (3:1) combinada com uma rota de redução baseada em NaBH₄ (uma abordagem não extensivamente explorada na literatura), que oferece potencial para melhorar a atividade catalítica e a sua durabilidade. Espera-se que esta estratégia de síntese influencie as propriedades físico-químicas do material e seu comportamento eletroquímico durante a (MOR), conforme representação da Figura 7. Portanto, catalisadores à base de Pt-Nb surgem como uma alternativa promissora para reduzir a carga de metais nobres e melhorias na eficiência catalítica na oxidação de alcoóis para célula a combustível.

¹ Parte do conteúdo apresentado neste capítulo encontra-se em processo de avaliação como artigo científico submetido à revista **International Journal of Hydrogen Energy**, sob o número de manuscrito HE-D-25-09152, intitulado:

Niobium Doping in Pt/C Electrocatalysts: Synthesis and Catalytic Activity for Methanol Oxidation (*Full Length Article*).

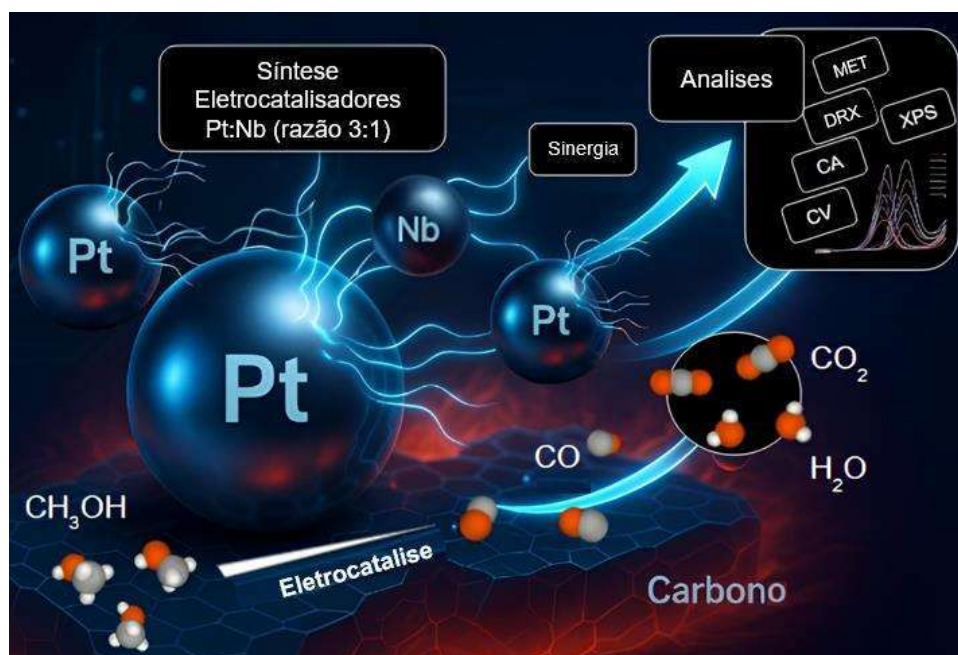


Figura 7. Infográfico atividade catalítica – Eletrocatalisador Pt-Nb na oxidação de metanol e caracterizações físicas e eletroquímicas. Fonte: Autor.

4.1 MATERIAIS E MÉTODO

4.1.1 Preparação dos Catalisadores

Platina-nióbio ($\text{Pt}_3\text{Nb}_1/\text{C}$) foi depositada sobre carbono (20% em peso de metal) por redução química com borohidreto. As quantidades necessárias de negro de fumo Vulcan XC-72R (Cabot Corp.) foram adicionadas a álcool isopropílico e água Milli-Q (1:1), seguido de um banho ultrassônico por 15 min. Em um procedimento padrão, quantidades adequadas de ácido hexacloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, >99,9% Sigma Aldrich) e pentacloreto de nióbio (NbCl_5 , 99% Sigma Aldrich) foram dissolvidas na mistura. A solução foi homogeneizada sob agitação magnética por 10 min. Em seguida, a redução química foi realizada utilizando NaBH_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 13), que foi adicionado lentamente ao frasco de reação com o auxílio de uma bureta (30 gotas por min). O sistema

foi mantido sob agitação para garantir a redução completa. A suspensão do catalisador foi então filtrada a vácuo e lavada repetidamente com água Milli-Q (Millipore) para remover quaisquer subprodutos. Por fim, o catalisador foi seco em estufa por 24 h a 60 °C e finamente moído, com auxílio do gral e pistilo (Fluxograma do processo, Figura 8). Doravante, esta amostra será denominada Pt₃Nb₁/C. Pt/C comercial da Sigma-Aldrich foi utilizado como material de referência para caracterizações morfológicas, físicas e eletroquímicas comparativas com o catalisador Pt₃Nb₁/C sintetizado.

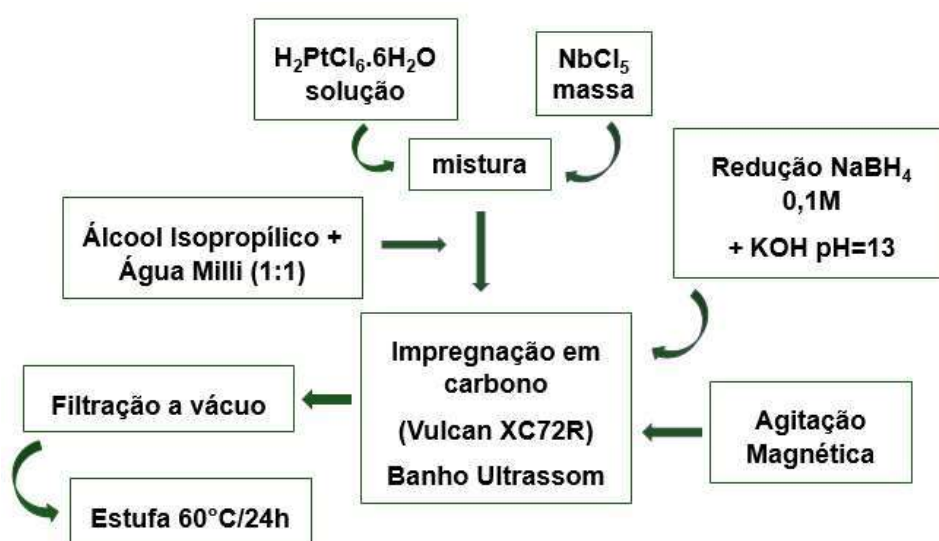


Figura 8. Fluxograma da síntese de eletrocatalisador de PtNb.

4.1.2 Caracterização Física e Morfológica

4.1.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

O teor de metal (% metal) foi avaliado submetendo as amostras a uma temperatura até 900 °C por 1 h com fluxo de oxigênio (50 mL min⁻¹) e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ (equipamento Perkin Elmer STA8000). Este processo queima o suporte de carbono, restando apenas a massa metálica.

4.1.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

A estrutura física dos catalisadores foi analisada por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM), microscópio Thermo Fischer Talos F200X-G2 (tensão de aceleração de até 200 kV — feixe de elétrons gerado por canhão de emissão de campo).

4.1.2.3 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram registrados utilizando um sistema de raios X multipropósito PANalytical Empyrean com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) na faixa angular de 20° a 90° (2θ) para determinar a presença de fases cristalinas e estimar o tamanho médio do cristal.

A equação de Scherrer (HE *et al.*, 2018) (eq. 1) foi utilizada para calcular o tamanho médio dos cristalitos (d , nm), assumindo uma forma esférica,

$$d = K \lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

onde K é o fator de forma (comumente 0,9), λ é o comprimento de onda da radiação de raios X utilizada (por exemplo, $1,54184 \text{ \AA}$ para $\text{Cu K}\alpha$), β é a largura total na metade da altura (FWHM) do pico (em radianos), e θ é o ângulo de difração de Bragg (em radianos). Subsequentemente, a área superficial específica (S , $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) pode ser estimada pela eq. 2 utilizando o tamanho médio dos cristalitos (d , nm) obtido pela equação de Scherrer (eq. 1),

$$S = 6 \times 10^9 / d \rho \quad (2)$$

onde ρ é a densidade do material em g m^{-3} .

4.1.2.4 Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS)

A análise por espectroscopia de fotoelétrons de raios X foi realizada utilizando um espectrômetro Thermo Scientific K-Alpha equipado com uma fonte de Al K α (1486,6 eV) como energia de excitação. Os espectros de XPS foram processados utilizando o pacote de software Casa XPS (versão 2.3.2), empregando funções de perfil pseudo-Voigt — combinações lineares de funções gaussianas (G) e lorentzianas (L). A correção de fundo foi realizada utilizando uma função de Shirley. O pico de fotoemissão de C1s (C-C) a uma energia de ligação de 284,5 eV foi utilizado para monitorar potenciais efeitos de carga de superfície (isto é, deslocamentos na energia dos elétrons).

4.1.3 Caracterização Eletroquímica

4.1.3.1 Voltametria Cíclica (VC)

Os catalisadores foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica (VC), com o objetivo de avaliar sua atividade catalítica na reação de oxidação do metanol (MOR). Para a preparação do eletrodo de trabalho, uma suspensão contendo 2 mg do catalisador em 500 μL de água deionizada e 20 μL de Nafion[®] foi preparada e submetida a dispersão em banho ultrassônico por 40 min. A seguir, utilizando uma seringa, 20 μL da suspensão foram cuidadosamente depositados sobre a superfície do eletrodo de trabalho, seguido de secagem à temperatura ambiente. As tintas catalíticas foram preparadas padronizando relação massa metal de cada catalisador.

As medidas foram realizadas em uma célula eletroquímica de vidro de três eletrodos contendo solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte. Um eletrodo de hidrogênio reversível (RHE) foi utilizado como eletrodo de referência, sendo preparado por eletrólise no mesmo eletrólito. A célula foi purgada com gás nitrogênio por

20 min para remoção do oxigênio dissolvido. Posteriormente, os voltamogramas foram registrados na faixa de potencial entre 50 e 1200 mV *vs.* RHE, a uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹.

A atividade eletrocatalítica foi determinada na presença de metanol 0,5 mol L⁻¹. O sistema foi ciclado repetidamente nas mesmas condições até que uma resposta eletroquímica estável fosse observada.

4.1.3.2 *Cronoamperometria (CA)*

Os experimentos de cronoamperometria (CA) foram conduzidos para avaliar a estabilidade dos catalisadores durante a oxidação do metanol. As medidas foram realizadas na mesma célula e eletrólito utilizados nos experimentos de VC, contendo H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e metanol 0,5 mol L⁻¹. Após estabilização do sistema, a célula foi polarizada a um potencial constante de 550 mV *vs.* RHE, e a densidade de corrente foi monitorada ao longo de 30 min.

Os resultados obtidos por VC e CA foram normalizados em relação à área eletroquimicamente ativa dos eletrodos, a fim de permitir a comparação entre os diferentes catalisadores analisados.

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos catalisadores comercial Pt/C e Pt₃Nb₁/C são mostrados na Figura 9.

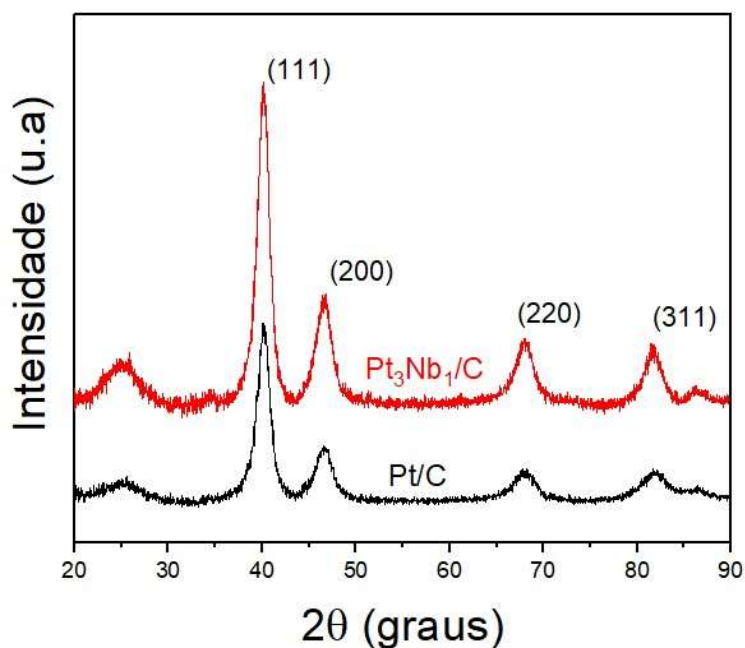


Figura 9. Difratogramas de raios X dos catalisadores comercial Pt/C e Pt₃Nb₁/C.

Picos típicos associados à estrutura cristalina cúbica de face centrada (fcc) da Pt (ICDD Card: 04-0802) foram observados em 40°, 46°, 68° e 82°, correspondentes às reflexões com índices de Miller (111), (200), (220) e (311), respectivamente. Observa-se que não há picos associados a qualquer fase cristalina de Nb, e nenhum deslocamento dos picos de Bragg foi detectado. Nenhuma mudança significativa foi observada nesse parâmetro, independentemente da presença de Nb. Consequentemente, espera-se que o Nb esteja presente como uma fase de óxido amorfo. De acordo com a literatura, o estado mais provável sob as condições de síntese (meio aquoso) é na forma de pentóxido de nióbio, devido à hidrólise do NbCl₅ (PEIFFERT *et al.*, 2010).

O borohidreto de sódio (NaBH₄), amplamente utilizado como agente redutor na síntese de nanopartículas metálicas, é bem consolidado na literatura científica, especialmente na redução de sais de platina. Diversos estudos demonstram sua eficácia na conversão de íons Pt⁴⁺ para Pt²⁺ e por consequente em Pt⁰ metálico, destacando sua

capacidade de promover transferências eletrônicas rápidas e eficientes (CHARDE *et al.*, 2023). No entanto, quando se trata da redução de sais de nióbio, o uso de NaBH_4 ainda é pouco explorado, com escassez de estudos sistemáticos sobre o mecanismo envolvido. Isso limita a compreensão detalhada dos possíveis estados intermediários formados, como óxidos de nióbio, e torna o tema ainda aberto para investigações mais aprofundadas e debate na literatura especializada.

Em meio alcalino, a oxidação completa do íon BH_4^- pode liberar até oito elétrons por íon, conforme ilustrado na Equação 1:



Esse comportamento é particularmente observado em célula a combustível direta de borohidreto, que evidenciam o elevado potencial redutor do íon BH_4^- (BASIRUN *et al.*, 2023). Entretanto, estudos eletroquímicos demonstram que a oxidação completa do BH_4^- nem sempre ocorre, especialmente sobre catalisadores à base de platina (Pt). Por exemplo, Jusys *et al.* (2025) relataram que o número de elétrons transferidos por molécula de BH_4^- foi de aproximadamente 6,6 em eletrodos de Pt, enquanto valores próximos a 4,4 elétrons foram obtidos em eletrodos de ouro (Au).

Essa eficiência parcial implica que, ao reagir com NbCl_5 , o BH_4^- pode não doar os cinco elétrons necessários para reduzir o Nb^{5+} a nióbio metálico (Nb^0). Assim, embora termodinamicamente viável, o processo de redução conduz à formação de espécies intermediárias, como óxidos de nióbio (NbO_x) ou estados de oxidação mais baixos (por exemplo, Nb^{3+}), especialmente em meios aquosos ou alcoólicos sob condições não controladas de pH, potencial ou atmosfera (VINOKUROV *et al.*, 2022).

Dessa forma, apesar de seu potencial teórico, a redução completa de NbCl_5 a Nb^0 utilizando apenas NaBH_4 é improvável em condições práticas.

A ausência de picos relacionados à forma cristalina do óxido de nióbio (Nb_2O_5) nas análises de DRX referente a Pt_3Nb_1 ancorado em carbono Vulcan pode ser atribuída a vários fatores estruturais e sintéticos. Primeiramente, a baixa concentração de Nb no material, combinada com sua alta dispersão, dificulta a formação de domínios cristalinos detectáveis por DRX. Além disso, as temperaturas de calcinação normalmente utilizadas em sistemas catalíticos suportados (geralmente abaixo de $400\text{ }^\circ\text{C}$) são insuficientes para induzir a cristalização do Nb_2O_5 , que requer temperaturas acima de $700\text{ }^\circ\text{C}$ para a formação das fases ortorrômbica ou pseudo-hexagonal (RANI *et al.*, 2014).

A interação com o suporte de carbono pode promover a estabilização de espécies não cristalinas, suprimindo a formação de fases cristalinas bem definidas. Nessas condições, técnicas avançadas como MET e XPS tornam-se particularmente adequadas para detectar a presença e caracterizar o estado de oxidação do Nb, mesmo na ausência de fases cristalinas detectáveis por métodos convencionais (FOUCHER; STACH, 2024).

Os resultados obtidos por análise termogravimétrica, referente ao teor metálico e os parâmetros aplicados na equação de Scherrer, para estimar o diâmetro médio das partículas (d) e área superficial específica (S) estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Teor metálico, diâmetro médio das partículas (d) e área superficial específica (S).

Catalisadores	Teor metal (%)	$d_{\text{DRX}} / \text{nm}$	$S / \text{m}^2 \text{g}^{-1} \text{Pt}$
Pt/C	20	$3,6 \pm 0,2$	78
$\text{Pt}_3\text{Nb}_1/\text{C}$	28	$4,2 \pm 0,2$	92

A comparação dos dados entre os catalisadores Pt/C e Pt₃Nb₁/C (Tabela 1) revela diferenças significativas em suas propriedades físico-químicas. O catalisador Pt₃Nb₁/C apresenta um maior teor metálico (28% em peso) do que o Pt/C (20% em peso), o que pode favorecer uma maior densidade de sítios cataliticamente ativos.

Apesar do maior tamanho de cristalito observado para o Pt₃Nb₁/C (4,2 nm vs. 3,6 nm para o Pt/C), este material exibe uma área superficial específica superior (92 m² gPt⁻¹) em comparação ao Pt/C (78 m² gPt⁻¹). Esse aumento da área superficial específica sugere que a presença de Nb na interação Pt-Nb não apenas altera as propriedades estruturais, mas também pode induzir modificações eletrônicas no Pt, resultando em maior disponibilidade de sítios ativos para as reações eletroquímicas.

4.2.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

A composição química superficial das amostras Pt/C e Pt₃Nb₁/C foi determinada a partir dos espectros de varredura de XPS mostrados na Figura 10. Todos os elementos esperados para cada amostra analisada (C, O, Pt e Nb) foram detectados. A porcentagem atômica (at.%) de cada elemento presente nas amostras foi obtida por meio da análise quantitativa dos espectros de varredura e está resumida na Tabela 2. Uma razão atômica Pt/Nb de 3/1 foi observada para a amostra Pt₃Nb₁/C, coincidindo com a razão molar utilizada no procedimento de preparação da amostra.

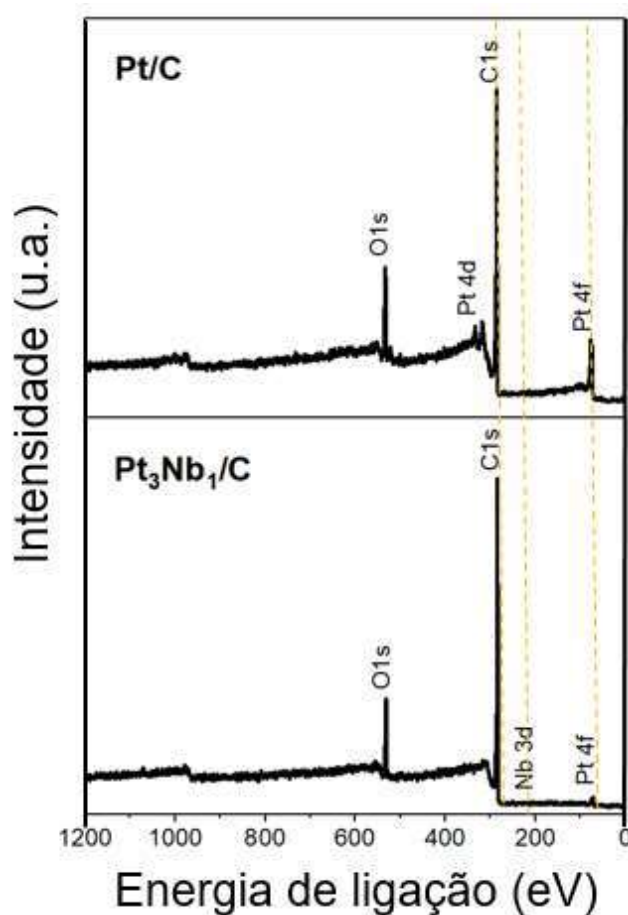


Figura 10. Espectros de varredura de XPS que mostra os picos atribuídos às transições dos principais elementos de Pt/C e Pt₃Nb₁/C.

Tabela 2. Composição atômica da amostra determinada a partir da análise quantitativa dos espectros de varredura.

Catalisadores	C (at.%)	O (at.%)	Pt (at.%)	Nb (at.%)
Pt/C	84,6	11,4	4,04	-
Pt ₃ Nb ₁ /C	89,0	9,8	0,78	0,19

A Figura 11 mostra os espectros XPS de C 1s de Pt/C e Pt₃Nb₁/C. Os espectros foram deconvoluídos em componentes correspondentes ao carbono hibridizado sp² em 283,9 eV, carbono hibridizado sp³ em 285,0 eV, ligação C–OH em 286,1 eV,

ligação C=O em 286,6 eV e ligação O=C–OH em 288,4 eV. Esses valores estão de acordo com os resultados reportados na literatura (SETSUHARA *et al.*, 2010). Os principais parâmetros de ajuste dos espectros XPS de C 1s estão apresentados na Tabela 3. Não há diferença significativa observada entre os espectros das amostras Pt/C e Pt₃Nb₁/C. Ambas as amostras apresentaram alta concentração de grupos funcionais oxigenados (ver Tabela 3), que indica uma oxidação concomitante do carbono durante o processo eletroquímico. Esse mecanismo de oxidação descreve adequadamente os resultados de XPS dos produtos sintetizados.

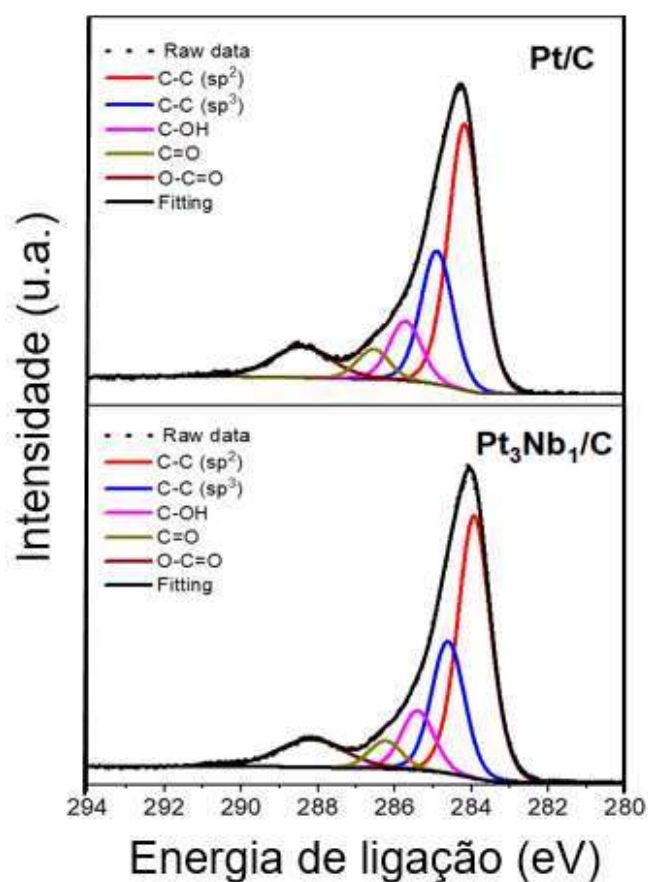


Figura 11. Ajuste dos espectros XPS de C 1s de Pt/C e Pt₃Nb₁/C.

Tabela 3. Resultados do ajuste dos espectros XPS de C 1s.

Catalisadores	C-C (sp ²)		C-C (sp ³)		C-OH		C=O		O-C=O	
	EL (eV)	at.%	EL (eV)	at.%	EL (eV)	at.%	EL (eV)	at.%	EL (eV)	at.%
Pt/C	284,1	48,8	284,9	24,4	285,7	10,9	286,5	5,5	288,4	10,4
Pt ₃ Nb ₁ /C	283,9	48,8	284,6	24,5	285,4	11,0	286,2	5,5	288,2	10,6

Os espectros XPS de Pt 4f de Pt/C e Pt₃Nb₁/C são mostrados na Figura 12. Esses espectros são caracterizados por três espécies de Pt. O duplete de spin-órbita da espécie metálica de Pt(0) aparece nas energias de ligação de 71,4 e 74,8 eV, correspondentes a Pt 4f_{7/2} e Pt 4f_{5/2}, respectivamente. As espécies oxidadas de Pt(II), Pt 4f_{7/2} e Pt 4f_{5/2}, aparecem em energias de ligação de 72,7 e 72,4 eV, respectivamente. Por outro lado, os sinais associados ao óxido Pt(IV), Pt 4f_{7/2} e Pt 4f_{5/2}, localizam-se em 75,5 eV e 74,2 eV, respectivamente (CHOI *et al.*, 2024). Os principais parâmetros obtidos da análise quantitativa desses espectros estão resumidos na Tabela 4. A presença das espécies oxidadas de Pt, Pt(II) e Pt(IV), pode estar relacionada à redução incompleta das espécies de Pt (MOM *et al.*, 2019).

Foi observada uma redução significativa de aproximadamente 50% das espécies de Pt(II) na amostra Pt₃Nb₁/C em comparação com Pt/C. Essa redução pode ser atribuída a uma interação eletrônica entre o Pt e o Nb, possivelmente envolvendo um mecanismo de transferência de elétrons do Nb para o Pt.

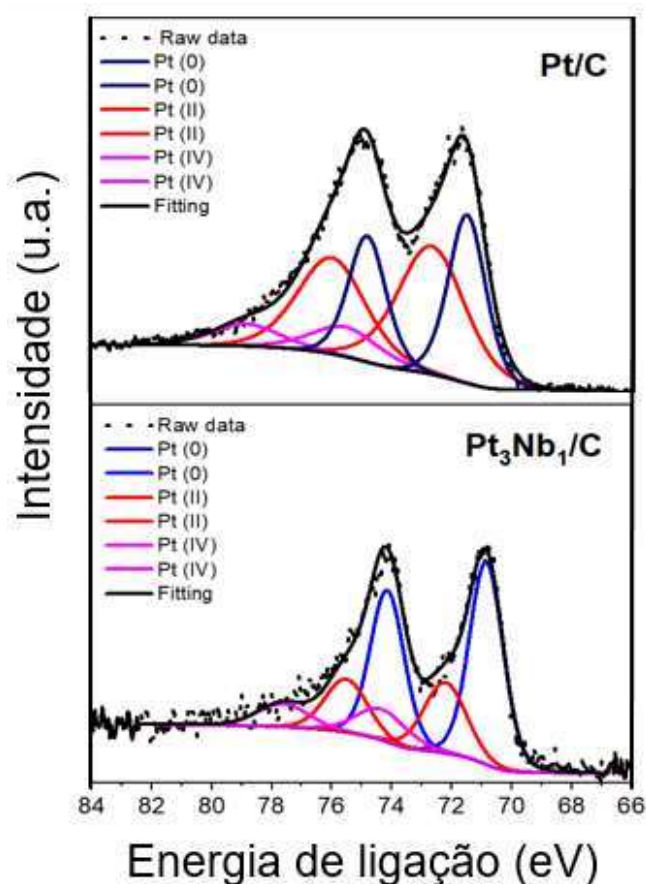


Figura 12. Espectros XPS de Pt 4f das amostras Pt/C e Pt₃Nb₁/C.

Tabela 4. Resultados do ajuste dos espectros XPS de Pt 4f.

Catalisadores	Pt (0)		Pt (II)		Pt (IV)	
	EL (eV)	at.%	EL (eV)	at.%	EL (eV)	at.%
Pt/C	70,5	37,1	72,7	51,2	75,5	11,7
Pt ₃ Nb ₁ /C	70,8	58,7	72,4	26,9	74,2	14,4

Para investigar mais profundamente a interação eletrônica entre as espécies de Pt dopadas com Nb, foi analisada a região XPS de Nb 3d. A Figura 13 apresenta o espectro experimental juntamente com os picos ajustados, com base em um modelo de deconvolução.

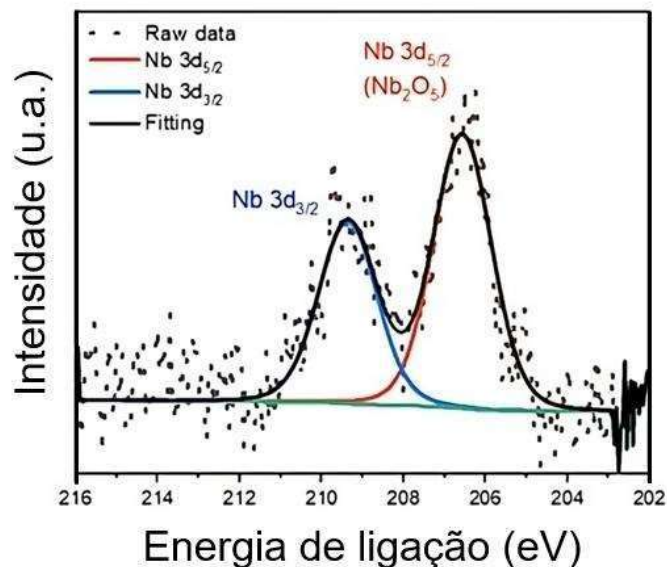


Figura 13. Espectros XPS de Nb 3d da amostra Pt₃Nb₁/C.

Observam-se dois picos principais em aproximadamente 206,9 eV e 209,7 eV, correspondentes, respectivamente, aos componentes de acoplamento spin-órbita Nb 3d_{5/2} e Nb 3d_{3/2}. A separação energética de cerca de 2,8 eV entre esses picos é compatível com os valores esperados para o nióbio na forma de Nb₂O₅, no estado de oxidação +5 (RANI *et al.*, 2014). A razão de intensidades entre os picos (3:2) e a largura total estimada à meia altura (FWHM) entre 1,1 e 1,2 eV corroboram a atribuição a uma única espécie bem definida, com boa resolução espectral.

A análise quantitativa das áreas relativas indica que aproximadamente 60% do sinal total corresponde ao pico 3d_{5/2} e 40% ao 3d_{3/2}, em concordância com a razão spin-órbita esperada. A ausência de sinais significativos na faixa de 204–205 eV sugere que espécies Nb⁴⁺ (por exemplo, Nb₂O) não estão presentes em quantidades detectáveis, indicando uma superfície altamente oxidada dominada por espécies de Nb⁵⁺. Resultados semelhantes foram relatados por Rani *et al.* (2014) e Gao *et al.* (2022), que observaram picos entre 207–210 eV atribuídos ao Nb₂O₅ em filmes finos e nanomateriais à base de nióbio. De acordo com Foucher e Stach *et al.* (2024), a interação entre espécies

oxidadas de Nb e metais nobres pode promover redistribuição de carga e estabilização de sítios catalíticos ativos, impactando diretamente o desempenho eletroquímico e a durabilidade do material.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução (HRTEM)

A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e a difração de elétrons por área selecionada (SAED) fornecem informações abrangentes sobre a estrutura e a morfologia dos catalisadores Pt/C e Pt₃Nb₁/C, conforme apresentado na Figura 14. A amostra de Pt/C apresenta nanopartículas bem dispersas, com distribuição de tamanho estreita e elevada esfericidade sobre o suporte de carbono, sugerindo um processo de nucleação uniforme, com tamanho médio de partícula de $1,88 \pm 0,20$ nm (histograma de distribuição inserido na Figura 14a). As imagens de HRTEM revelam franjas de rede bem definidas, com espaçamento interplanar característico de aproximadamente 0,224 nm, que aparece e desaparece de forma recorrente nas regiões analisadas (Figura 14b). Essa visibilidade dinâmica durante a varredura com o feixe de elétrons é indicativa de uma orientação específica do eixo de zona e confirma a presença de um plano cristalográfico preferencial, identificado como o plano (111) da estrutura cúbica de face centrada (fcc) do Pt (HUANG *et al.*, 2023; XU *et al.*, 2018).

Em contraste, a amostra de Pt₃Nb₁/C apresenta diferenças notáveis. Embora as nanopartículas permaneçam bem dispersas, observa-se uma distribuição de tamanho mais ampla (tamanho médio de partícula de $3,10 \pm 0,38$ nm) e morfologia ligeiramente irregular, conforme mostrado na Figura 14d. Os resultados indicam que a adição de átomos de Nb modifica os mecanismos de nucleação e crescimento durante a síntese, podendo expandir o espaçamento de rede da Pt e gerar um efeito de tensão (YAO *et al.*, 2019). A análise de HRTEM (Figura 14e) revela franjas de rede com espaçamento

interplanar de 0,289 nm, menos regulares e ligeiramente distorcidas em comparação à amostra de Pt/C. O espaçamento dominante sugere uma possível expansão da rede, consistente com a incorporação de átomos de Nb na rede cristalina de Pt ou com efeitos de segregação superficial (GHOSHAL *et al.*, 2017). Essas distorções podem levar à alteração do centro da banda-d e da reatividade, impactando o comportamento eletrocatalítico (GHOSHAL *et al.*, 2017).

O padrão de SAED revela a coexistência de fases cristalinas e amorfas (Figuras 14c e 14f). Cada anel pode ser indexado aos planos (111), (200) e (220), respectivamente, e o anel difuso e alargado confirma a presença de uma estrutura cristalina.

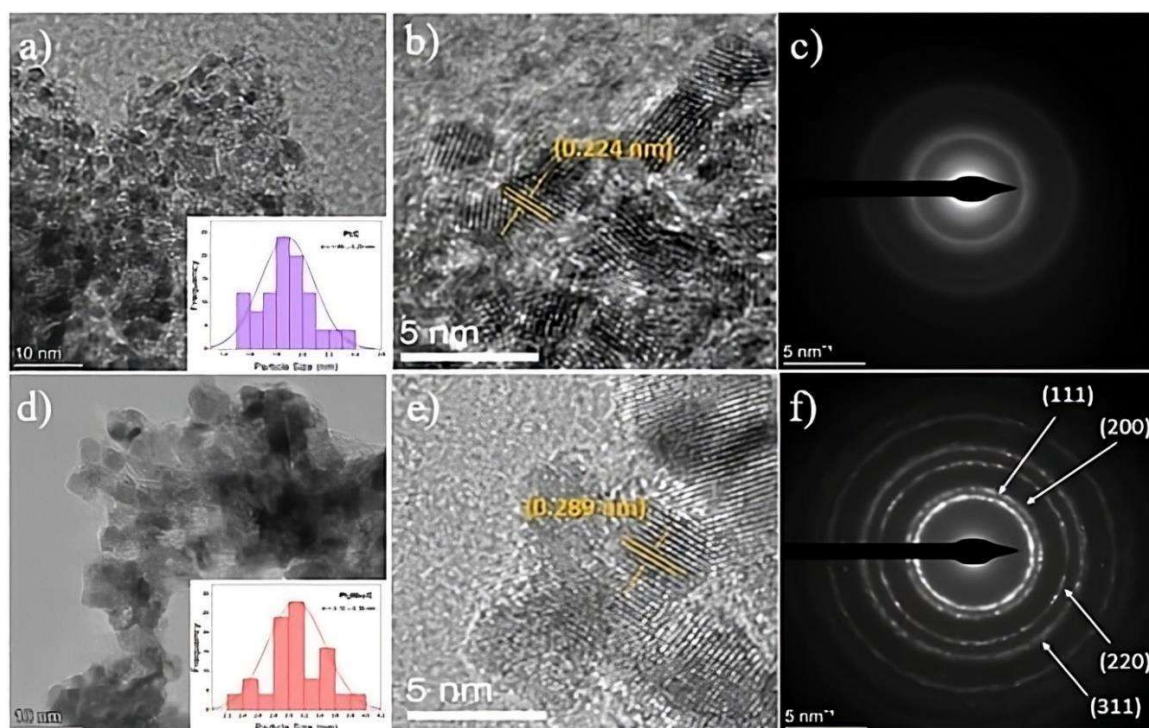


Figura 14. (a) Imagem de HRTEM de Pt/C com histograma inserido, (b) imagem de HRTEM de Pt/C mostrando o espaçamento interplanar, (c) padrão de SAED de Pt/C, (d) imagem de HRTEM de Pt₃Nb₁/C com histograma inserido, (e) imagem de HRTEM de Pt₃Nb₁/C mostrando o espaçamento interplanar e (f) padrão de SAED de Pt₃Nb₁/C.

4.2.4 Voltametria Cíclica (VC)

Nos voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores comerciais Pt/C e Pt₃Nb₁/C são apresentados na Figura 15. Os processos de adsorção do hidrogênio atômico (H_{ads}) ocorrem entre potenciais de 50 e 300 mV vs. RHE. Esse hidrogênio é formado pela redução dos íons H⁺ presentes na solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ (varredura no sentido negativo) e pela oxidação do hidrogênio adsorvido (varredura no sentido positivo).

Esse processo é reversível porque as cargas envolvidas em ambos os processos são idênticas, e não se observam deslocamentos entre os máximos dos picos de adsorção e oxidação do hidrogênio com o aumento da velocidade de varredura. Nessa região de potencial, o comportamento voltamétrico é altamente sensível à orientação cristalográfica, pois superfícies com diferentes arranjos de empacotamento atômico exibem energias distintas de adsorção de hidrogênio (RIZO *et al.*, 2022).

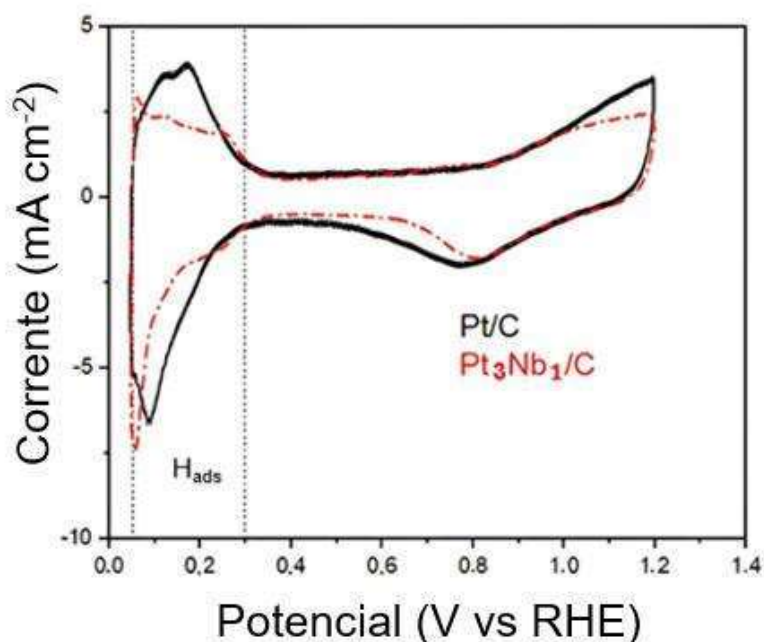


Figura 15. Voltamogramas cíclicos (área do catalisador) dos eletrocatalisadores comerciais Pt/C (20% em peso de Pt) e Pt₃Nb₁/C a 20 mV s⁻¹, em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C.

A área eletroquimicamente ativa dos catalisadores foi de $51,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o catalisador Pt/C e de $63,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o catalisador Pt₃Nb₁/C. Esses valores foram obtidos pela integração da carga na região de adsorção de hidrogênio em H₂SO₄, assumindo-se $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ como a carga de oxidação correspondente a uma monocamada de H₂ em uma superfície lisa de Pt (HE *et al.*, 2018). Comparando-se a área eletroquimicamente ativa calculada por VC com a área específica obtida a partir do tamanho das partículas (DRX), observa-se que o valor da área ativa foi maior no material dopado com Nb. Esses resultados indicam que uma fração significativa das partículas de Pt presentes no eletrodo é efetivamente utilizada no processo eletroquímico. As variações nos valores de área ativa podem ser atribuídas à área limitada de Pt exposta e/ou à superfície do material em contato com o eletrólito nos eletrodos porosos de filme fino (SETSUHARA *et al.*, 2010).

Estudos de VC também foram realizados na presença de metanol (ver a Figura 16). Dois picos bem definidos foram obtidos nas varreduras direta e reversa para os catalisadores: I_f (pico da direita) e I_b (pico da esquerda), produzidos nas varreduras direta e inversa, respectivamente. A razão entre os picos de corrente (I_f/I_b) observada foi de 1,11 para Pt/C e 0,94 para Pt₃Nb₁/C, conforme Tabela 5. Isso ocorre porque uma razão mais elevada está associada a um pico I_b menor, o que implica menor adsorção de moléculas de CO no catalisador e, portanto, menor taxa de oxidação de CO (LI; HUANG, 2012). Observou-se que a densidade de corrente de oxidação do metanol encontra-se na faixa de potencial entre 450 mV e 850 mV. Para potenciais acima de 850 mV, na região de formação de óxidos, foi observada uma queda na densidade de corrente de oxidação. No estudo de Chung *et al.* (2016) os autores propuseram que essa redução da densidade de corrente após 850 mV deve-se à formação de espécies oxigenadas nos átomos de Pt da superfície, as quais inibem a reação de oxidação do metanol (MOR).

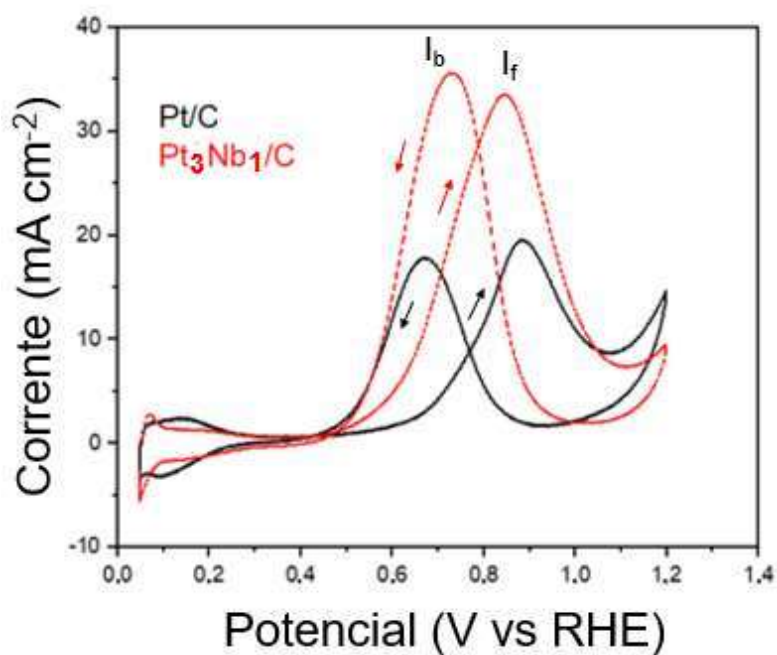


Figura 16. Voltamogramas cíclicos (área do catalisador) na presença de metanol para os electrocatalisadores comerciais Pt/C (20 % em peso de Pt) e Pt₃Nb₁/C a 20 mV s⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + CH₃OH 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C.

Tabela 5. Razões I_f/I_b para os catalisadores na reação de oxidação de metanol (MOR).

Catalisadores	I _f (mA)	I _b (mA)	I _f /I _b
Pt/C	15,5	14,0	1,11
Pt ₃ Nb ₁ /C	34,0	36,0	0,94

A oxidação do metanol durante a varredura anódica foi um parâmetro principal para avaliar a atividade catalítica, apresentando potenciais de início de 0,55 V para o Pt/C comercial e 0,45 V para o Pt₃Nb₁/C (ver Figura 17).

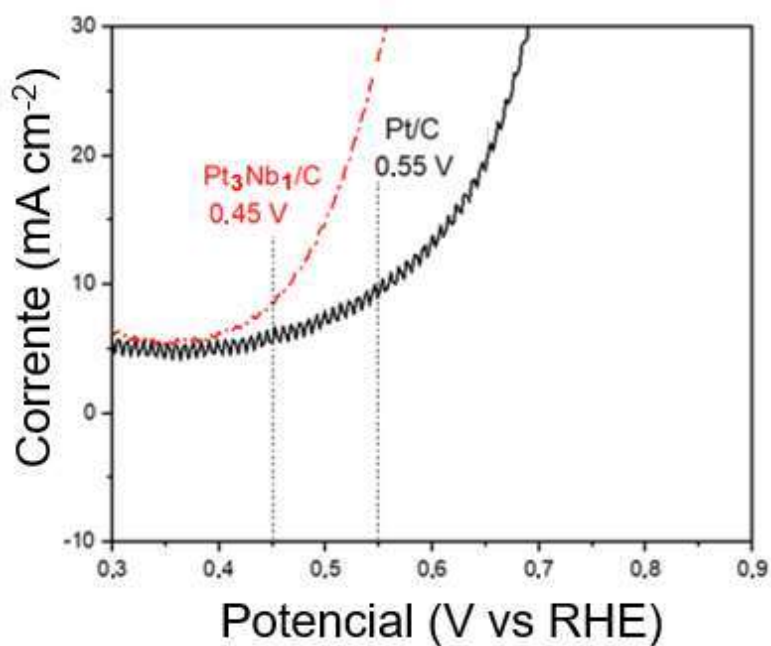
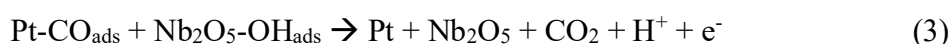
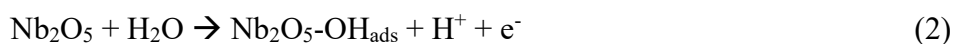
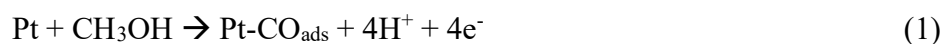


Figura 17. Potenciais de início oxidação para a MOR.

É bem conhecido que o CO, intermediário na MOR, adsorve-se fortemente sobre a Pt, bloqueando os sítios ativos, o que reduz drasticamente a eficiência. A diminuição do potencial de início pode estar relacionada a um forte efeito eletrônico entre Pt e Nb_xO_y, que enfraquece a força de adsorção de CO nos sítios de Pt. Conforme discutido previamente, a Pt interage com óxidos de nióbio (Nb₂O₅ amorfo); essa sinergia catalítica pode contribuir para o melhor desempenho e menor envenenamento por CO. Como relatado na literatura (SCIBIOH *et al.*, 2008; SONG *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2024) para óxidos redutíveis, o CO adsorvido sobre a superfície de Pt reage com espécies oxigenadas provenientes da superfície do óxido. Após doar seu oxigênio superficial a Pt, o óxido pode ser facilmente regenerado por sua reação redox com água (ORILALL *et al.*, 2009; SASAKI *et al.*, 2008). O Nb₂O₅ é um óxido redutível bem conhecido, com alta capacidade de armazenamento de oxigênio e seu caráter redox em meio ácido sob condições anódicas está bem estabelecido (JUSTIN *et al.*, 2010). Considerando que o Nb₂O₅ interage com a platina e pode facilitar a oxidação do CO adsorvido em potenciais

mais baixos, propõe-se um modelo de mecanismo bifuncional para a reação de oxidação de metanol, conforme representado nas equações 1–3:



O metanol liga-se preferencialmente aos átomos de Pt e sofre desidrogenação formando intermediários CO_{ads} , principais espécies que envenenam a Pt (eq. 1). Em baixos potenciais, espécies OH_{ads} podem ser geradas pela dissociação da água em sítios de Nb_2O_5 (eq. 2). O CO_{ads} sobre Pt é continuamente oxidado a CO_2 com o OH_{ads} vizinho proveniente do Nb_2O_5 (eq. 3), reduzindo o envenenamento por CO. O Nb_2O_5 pode doar facilmente seu oxigênio superficial ao $\text{Pt-CO}_{\text{ads}}$ via mecanismo de *spillover* (LI *et al.*, 2024; MARQUES *et al.*, 2006). Essas espécies oxigenadas no Nb_2O_5 promovem a oxidação do CO adsorvido nos sítios ativos de Pt para CO_2 em potenciais mais baixos. Assim, o efeito sinérgico entre Pt e Nb (na forma de óxidos) no sistema catalítico presente desempenha papel fundamental na intensificação da oxidação de CO.

A avaliação do desempenho eletrocatalítico em MOR exige análise criteriosa de parâmetros cinéticos, como densidade de corrente, potencial de início e constantes de velocidade. Esses parâmetros são influenciados por diversos fatores, incluindo composição do catalisador, morfologia das partículas, suporte condutor e condições eletroquímicas adotadas. Catalisadores à base de Pt modificados com elementos promotores, como estanho (PtSn) e rutênio (PtRu), têm sido amplamente estudados devido à sua capacidade de aumentar a atividade catalítica e melhorar a tolerância a intermediários adsorvidos, como CO (ÇÖGENLI; YURTCAN, 2018; YU *et*

al., 2018). Assim, a comparação direta entre os resultados obtidos neste estudo e dados previamente reportados permite posicionar o desempenho do material desenvolvido no contexto da pesquisa atual. A Tabela 6 apresenta uma comparação dos parâmetros cinéticos determinados neste trabalho com aqueles relatados na literatura para sistemas semelhantes (PtSn e PtRu), possibilitando uma avaliação crítica do desempenho eletrocatalítico observado.

Tabela 6. Comparação dos parâmetros cinéticos da MOR de eletrocatalisadores à base de Pt suportados em carbono Vulcan, obtidos por CV em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 20 mV s⁻¹.

Catalisadores	Razão metal	Teor Metal (%)	Metanol (mol L ⁻¹)	ECSA (m ² g ⁻¹)	I _f /I _b	Potencial Início (V)	Ref.
Pt/C	–	20	0,5	51,8	1,11	0,55	Essa pesquisa
Pt ₃ Nb ₁ /C	3:1	28	0,5	63,2	0,94	0,45	Essa pesquisa
Pt ₃ Sn ₁ /C	3:1	24	0,5	63,0	2,09	0,35	ÇÖGENLI; YURTCAN, 2018
Pt ₂ Ru ₁ /C	2:1	60	2,0	72,4	1,30	0,50	YU <i>et al.</i> , 2018

A Tabela 6 resume os parâmetros eletroquímicos dos catalisadores Pt/C, Pt₃Nb₁/C, Pt₃Sn₁/C e Pt₂Ru₁/C suportados em carbono Vulcan para a MOR em meio ácido. A incorporação de metais secundários exerce forte influência sobre a atividade catalítica, a tolerância ao CO e o desempenho global do sistema.

O catalisador de Pt/C exibiu uma razão I_f/I_b moderada de 1,11, indicando tolerância aceitável ao CO. Contudo, seu potencial de início mais alto (0,55 V) revela menor atividade catalítica em baixos sobrepotenciais, limitando sua eficiência para aplicações práticas. Em contraste, Pt₃Nb₁/C apresentou potencial de início mais baixo (0,45 V) e área superficial eletroquimicamente ativa relativamente alta (ECSA = 63,2 m² g⁻¹), indicando maior disponibilidade de superfície para reação. A razão I_f/I_b = 0,94 reflete

capacidade moderada de oxidar intermediários carbonáceos. O desempenho melhorado é atribuído ao caráter oxofílico do Nb, que favorece a formação de espécies oxigenadas superficiais capazes de auxiliar na oxidação de CO (JUSTIN *et al.*, 2010).

Pt₃Sn₁/C apresentou o menor potencial de início (0,35 V) entre os catalisadores comparados na Tabela 6, confirmando excelente atividade em condições de baixo potencial. Notavelmente, alcançou a maior razão I_f/I_b (2,09), indicando resistência superior ao envenenamento por CO e oxidação aprimorada do metanol a CO₂. Esses efeitos são associados tanto ao mecanismo bifuncional quanto a modificações eletrônicas induzidas pela adição de Sn (ÇÖGENLI; YURTCAN, 2018; LIU *et al.*, 2006).

O catalisador Pt₂Ru₁/C exibe a maior ECSA (72,4 m² g⁻¹ e razão I_f/I_b (1,30), além de potencial de início favorável (0,50 V), refletindo desempenho geral elevado. O papel bifuncional bem estabelecido do Ru em fornecer espécies OH a potenciais mais baixos intensifica a oxidação de CO, tornando o Pt₂Ru₁/C um dos catalisadores mais eficientes para DMFCs (YU *et al.*, 2018).

Em síntese, os três catalisadores bimetálicos superam o Pt/C, confirmando os efeitos benéficos da liga de Pt com elementos oxofílicos como Nb, Sn e Ru. Considerando as condições experimentais empregadas (concentração de metanol, eletrólito, área eletroquimicamente ativa e velocidade de varredura) os resultados indicam que o material investigado (Pt₃Nb₁/C) apresenta desempenho competitivo para a MOR nas condições específicas deste trabalho.

O catalisador Pt₃Nb₁/C exibiu atividade eletrocatalítica superior em comparação ao da Pt/C. Assim, a incorporação de Nb melhora claramente a atividade do catalisador para a MOR, induzindo efeitos positivos em níveis eletrônico e morfológico.

4.2.5 Cronoamperometria (CA)

A Figura 18 apresenta os perfis de CA obtidos para o catalisador comercial Pt/C e para o material dopado com Nb, Pt₃Nb₁/C, durante 1800 s de polarização a 550 mV vs. RHE em meio ácido contendo metanol.

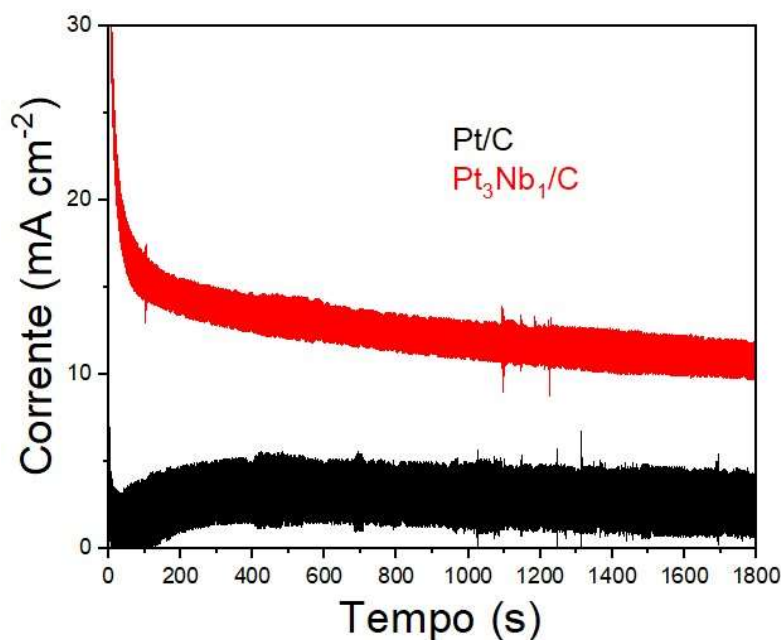


Figura 18. Curvas de Cronoamperometria para os electrocatalisadores comerciais Pt/C e Pt₃Nb₁/C a 550 mV vs. RHE em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + CH₃OH 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C.

Observa-se uma diferença significativa na densidade de corrente entre os dois catalisadores, evidenciando o desempenho electrocatalítico superior do material contendo Nb. Nos segundos iniciais da medição, ambos os catalisadores apresentam uma queda acentuada na densidade de corrente, típica da formação de intermediários adsorvidos, como CO. Contudo, o catalisador Pt₃Nb₁/C mantém, ao longo do tempo, uma densidade de corrente aproximadamente três vezes maior do que o Pt/C comercial. Esse comportamento indica maior estabilidade electroquímica e resistência à desativação catalítica, fatores cruciais para aplicações práticas em células a combustível diretas de metanol.

Esses resultados estão de acordo com estudos recentes que destacam a incorporação de óxidos de Nb como estratégia eficaz para melhorar a atividade e a estabilidade de catalisadores à base de Pt. Black-Araujo *et al.* (2024) relataram desempenho significativamente superior para eletrocatalisadores Pt/NbOS, atribuindo as melhorias à formação de espécies oxigenadas em potenciais mais baixos, que facilitam a remoção de CO adsorvido (BLACK-ARAUJO *et al.*, 2024). De modo semelhante, Hu *et al.* (2023) observaram atividade mássica cerca de 12 vezes maior para catalisadores PtNi/Nb₂O₅-C em comparação com Pt/C comercial, com os aprimoramentos atribuídos à sinergia eletrônica entre Pt, Ni e Nb₂O₅. Assim, os dados aqui apresentados reforçam a eficácia da dopagem com Nb para incrementar o desempenho de catalisadores de Pt na MOR, alinhando-se às tendências atuais na pesquisa de novos materiais para aplicações em energia limpa (HU *et al.*, 2023).

O catalisador com razão atômica Pt:Nb de 3:1 foi empregado como ponto de partida para investigar os efeitos da incorporação de Nb em sistemas comerciais Pt/C. As análises estruturais e eletroquímicas sugerem que a dopagem com Nb pode provocar mudanças morfológicas em escala nanométrica e potencialmente elevar a atividade catalítica sob condições eletroquímicas relevantes. Essa composição serve como referência para uma investigação mais ampla destinada a otimizar o teor de Nb e compreender os mecanismos de interação entre as espécies de Pt e Nb.

4.3 CONCLUSÕES

O estudo demonstrou que a presença do nióbio (Nb) no $\text{Pt}_3\text{Nb}_1/\text{C}$ resulta em desempenho catalítico superior ao do catalisador comercial Pt/C. A presença de Nb não alterou a estrutura cristalina do Pt, indicando que o metal está presente como óxido (Nb_xO_y) ou em fase amorfa. As partículas de $\text{Pt}_3\text{Nb}_1/\text{C}$ apresentaram diâmetros médios maiores ($4,2 \pm 0,2$ nm) que as de Pt/C ($3,6 \pm 0,2$ nm), além de maior área superficial específica. O catalisador dopado com Nb exibiu predominância de espécies metálicas de Pt, ao passo que o catalisador comercial apresentou maior proporção de óxidos Pt(II). Alterações nas energias de ligação sugerem interação eletrônica significativa entre as espécies de Pt e Nb_xO_y , reforçando a hipótese de efeitos sinérgicos. A área superficial eletroquimicamente ativa do $\text{Pt}_3\text{Nb}_1/\text{C}$ ($63,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), comparada à do Pt/C ($51,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), indica maior eficiência das partículas de Pt dopadas com Nb. O potencial de início para a oxidação de metanol foi menor para $\text{Pt}_3\text{Nb}_1/\text{C}$ (0,45 V) do que para Pt/C (0,55 V), indicando maior eficiência catalítica e, conseqüentemente, menor envenenamento por CO. A interação sinérgica entre Pt e óxidos de Nb facilita a remoção do CO adsorvido, promovendo sua oxidação a CO_2 em potenciais mais baixos. A maior densidade de corrente de oxidação observada para $\text{Pt}_3\text{Nb}_1/\text{C}$ corrobora o impacto positivo da dopagem com Nb na atividade catalítica.

5 CAPÍTULO 2. EFEITO DO ELETRÓLITO NA PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO POR ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA A PARTIR DE PILHAS DESCARREGADAS²

A esfoliação eletroquímica, entre os processos, é um método direto para preparação de grafeno. Envolve poucas etapas, uso mínimo de reagentes químicos, tempos curtos de síntese e baixos custos, tornando-o adequado para produção em larga escala com alta qualidade e rendimento (KUMAR *et al.*, 2019; SINGH *et al.*, 2014).

No entanto, a esfoliação do grafite em eletrólitos líquidos em condições ambiente comumente introduz oxigênio na rede de carbono do grafeno e fragmenta o grafeno esfoliado em pedaços pequenos (AMBROSI *et al.*, 2014). Liu *et al.* (2019) discutem métodos de síntese de materiais de grafeno com altas razões C/O a partir de quatro aspectos: eletrodos de grafite, engenharia de equipamentos, eletrólitos e métodos adicionais de redução. Esta revisão científica oferece uma compreensão ampla sobre os diversos parâmetros envolvidos na esfoliação eletroquímica, bem como os desafios associados às diferentes rotas de síntese de GO e rGO. Nesse caso, o parâmetro relacionado ao eletrólito utilizado na esfoliação eletroquímica foi explorado por diversos pesquisadores que sintetizaram seus materiais em eletrólitos ácidos (ácido sulfúrico H₂SO₄), com variações em suas concentrações (HUANG *et al.*, 2015; SHINDE *et al.*, 2016; GONG *et al.*, 2017; SAHOO *et al.*, 2016; HU *et al.*, 2017). Este capítulo investiga o efeito de diferentes eletrólitos ácidos (H₂SO₄, HCl e HNO₃) na síntese de óxido de

² Parte do conteúdo apresentado neste capítulo foi originalmente publicado como artigo.

Journal of the Brazilian Chemical Society (JBACS):

VELTRONE, L. A. et al. Effect of the Electrolyte on the Production of Graphene Oxide by Electrochemical Exfoliation from Discharged Batteries. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 36, n. 9, p. 1–10, 2025. e-20250079. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20250079>.

grafeno (GO). Os estudos buscam identificar como a natureza do eletrólito influencia a estrutura e composição do material obtido, etapas síntese são apresentadas na Figura 19.



Figura 19. Etapas da síntese de óxido de grafeno (GO) por esfoliação eletroquímica de grafite de pilhas descarregadas pelo uso de eletrólitos ácidos. Fonte: Autor.

5.1 MATERIAIS E MÉTODO

5.1.1 Soluções e Reagentes

Todas as soluções ácidas foram preparadas utilizando água deionizada com resistividade superior a $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$. Ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO_3), fornecidos pelo fabricante Synth, foram utilizados para preparar as soluções eletrolíticas destinadas ao processo de esfoliação. O álcool isopropílico, adquirido da Dinâmica LTA, foi utilizado para diluir as amostras e prepará-las para as medições de UV-Vis. As hastes de grafite, com diâmetro inicial de 4,0 mm, altura de 47,0 mm e massa de 1,0 g, atuaram como eletrodos de trabalho nos processos de esfoliação eletroquímica.

5.1.2 Procedimento de Esfoliação Eletroquímica

O processo de esfoliação eletroquímica envolveu o uso de um eletrólito, um condutor de corrente elétrica e eletrodos que atuaram como ânodo e cátodo, representando, respectivamente, as reações de oxidação e redução. O processo de esfoliação do grafite geralmente variou de alguns minutos a várias horas para produzir alguns gramas de grafeno em escala laboratorial, sendo que a qualidade do material obtido se mostrou moderadamente dependente de parâmetros operacionais, como o potencial aplicado, o tipo de precursor de grafite e o eletrólito utilizado. A Figura 20 ilustra a sequência de desmontagem das pilhas para a extração do eletrodo de grafite. A haste de grafite foi cuidadosamente removida de pilhas descarregadas convencionais tipo AA (1,5 V) de zinco-carbono.



Figura 20. (A-D) Sequência de desmontagem das pilhas para a remoção do eletrodo de grafite. Fonte: Autor.

A haste de grafite foi então utilizada como ânodo e cátodo em uma célula eletroquímica (conforme Figura 21). Foram empregados 50 mL das soluções ácidas previamente utilizadas como meio eletrolítico no processo de esfoliação eletroquímica. Um potencial de 7,0 V em corrente contínua (DC) foi aplicado por meio da fonte de alimentação modelo M10-AD370-6 da MCP Lab Electronics, sendo mantido entre os eletrodos por 120 min (YU, 2022).

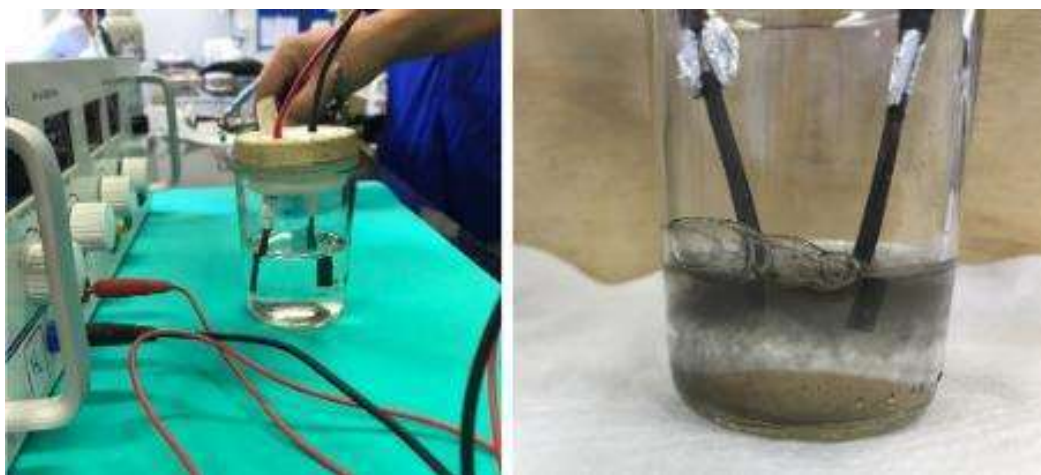


Figura 21. Grafites das pilhas utilizadas como eletrodos na célula eletroquímica.

Fonte: Autor

Após esse processo, as soluções foram transferidas para um frasco de Erlenmeyer e submetidas à ultrassonicação por um período de 60 min, a 90% da potência (Ultrasonique QR550), com frequência ultrassônica de 20 kHz e potência de 550 Watts, utilizando ponteira de titânio com diâmetro de 4 mm, como mostra a Figura 22.



Figura 22. Processo de ultrasonicação (ponteira ultrassônica). Fonte: Autor.

O material obtido no processo de esfoliação eletroquímica foi então separado em centrífuga Daiki modelo 80-2B, a aproximadamente 4000 rpm, e lavado cuidadosamente com água ultrapura até atingir pH neutro, utilizando tubos Falcon de 25 mL e tiras indicadoras de pH. Por fim, o material obtido foi seco em placas de Petri a 60 °C por 72 h em estufa da Ethik Technology, modelo 400-5ND, veja a Figura 23.



Figura 23. (A-C) Material obtido posteriormente à síntese (estufa 60 °C por 72h).

Fonte: Autor

5.1.3 Técnicas de Caracterização Físico-Química

5.1.3.1 *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

A morfologia das amostras foi investigada utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo Zeiss EVO MA10.

5.1.3.2 *Difração de raios X (DRX)*

Os padrões de difração de raios X foram obtidos em um difratômetro de raios X multifuncional PANalytical Empyrean, utilizando radiação Cu K α ($\lambda = 0,154$ nm), na faixa de 2θ de 5° a 80° , com passo angular de 0.02° em modo contínuo (velocidade de varredura).

5.1.3.3 *Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)*

Para correlacionar a estrutura química com as propriedades físicas dos materiais esfoliados, as amostras produzidas neste estudo foram caracterizadas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano-CNPem). As medidas de XPS foram realizadas utilizando um espectrômetro de fotoelétrons Thermo Scientific K-Alpha, equipado com fonte de raios X Al K α . Os espectros da região C1s foram ajustados utilizando uma função de perfil pseudo-Voigt com modelo de fundo de Shirley.

5.1.3.4 *Espectroscopia Raman*

A análise Raman foi realizada com um microscópio Raman HORIBA LabRAM HR Evolution. Os espectros foram coletados na faixa de número de onda de 75

a 4000 cm^{-1} . Foi utilizado um laser de excitação de 532 nm com potência de 50 mW, filtro de densidade neutra de 3,2% e lente objetiva de 100X. O tempo de exposição por janela de aquisição foi de 20 s, com 4 acumulações para obtenção do espectro médio.

5.1.3.5 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

As principais transições eletrônicas nas amostras esfoliadas eletroquimicamente foram investigadas por UV-Vis. As medições foram realizadas em um espectrofotômetro Thermo Scientific Evolution 201, com varredura de comprimento de onda entre 200 e 800 nm, tempo de integração de 0,2 s e resolução espectral de 1 nm. Todas as amostras foram previamente diluídas em álcool isopropílico com fator de diluição de 2 mg mL^{-1} (cubeta de quartzo), de modo a garantir que os valores de absorvância permanecessem dentro da faixa linear de detecção do espectrofotômetro.

5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 7 apresenta os dados obtidos a partir da esfoliação eletroquímica, incluindo informações sobre a amostra, o rendimento, o material esfoliado e as perdas do processo. O rendimento refere-se à massa de material esfoliado como porcentagem da massa inicial de grafite, sendo calculado pela razão entre a massa de material esfoliado e a massa de grafite inicial. A porcentagem de material esfoliado representa a fração de grafite que sofreu esfoliação durante o processo de 2 h.

Tabela 7. Material esfoliado, rendimento e perdas no processo.

Eletrolitos (0,5 mol L⁻¹)	Material esfoliado (%)	Rendimento (%)	Perdas (%)
H₂SO₄	35,0	95,0	5,0
HCl	32,0	94,3	5,7
HNO₃	33,0	93,5	6,5

O estudo constatou que o processo de esfoliação alcançou rendimento superior a 94 % para todos os eletrólitos testados. Quando se utilizou concentração de eletrólito de 0,5 mol L⁻¹, mais de 30 % do grafite foi esfoliado com sucesso. Ao longo do processo, observaram-se perdas inferiores a 7 %, atribuídas principalmente às etapas de manuseio e lavagem necessárias para neutralizar o pH. Além disso, pode ter ocorrido alguma perda de material devido à presença de partículas em escala nanométrica que não puderam ser totalmente recuperadas. Essa limitação está associada ao processo de centrifugação, em que partículas podem ter sido perdidas junto ao sobrenadante devido às restrições do equipamento (velocidade máxima de 4000 rpm).

5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia do grafite e dos materiais esfoliados foram examinadas por meio de imagens de MEV obtidas com aumento de 20 kX, conforme mostrado na Figura 24.

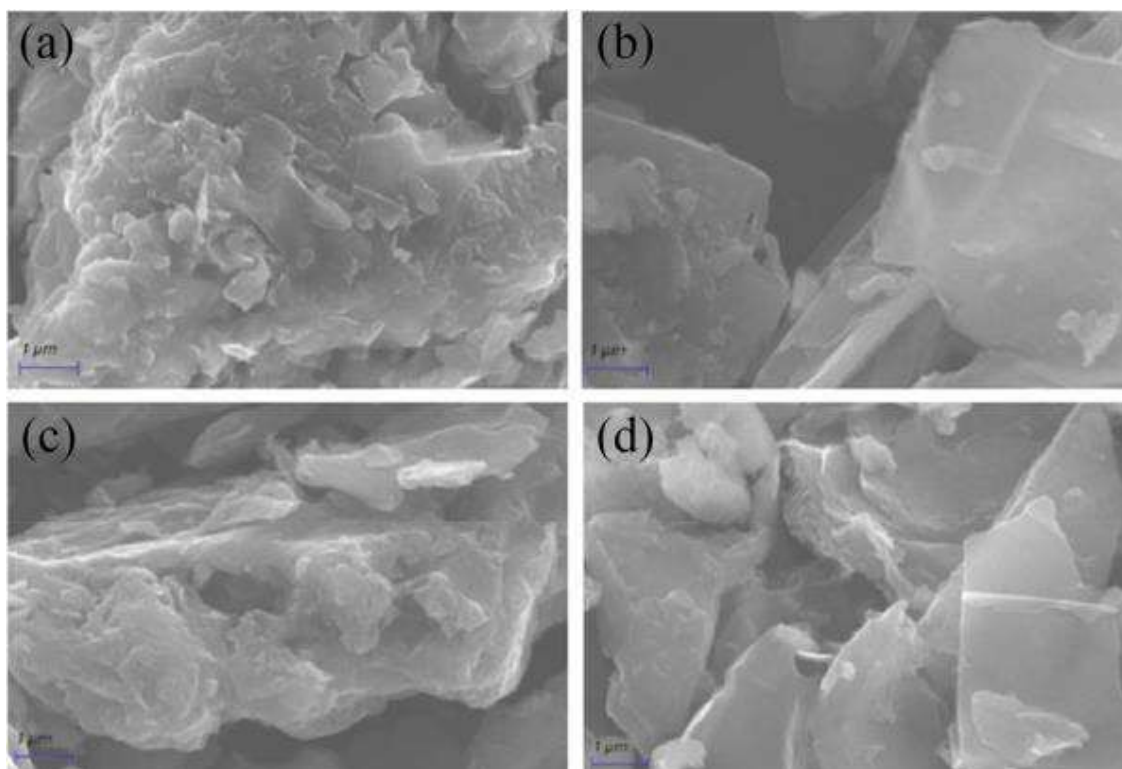


Figura 24. Imagens de MEV (20 kX) do grafite: (a) antes da esfoliação eletroquímica e (b–d) após a esfoliação em soluções ácidas 0,5 mol L⁻¹, (b) ácido sulfúrico, (c) ácido clorídrico e (d) ácido nítrico.

Figura 24(a) apresenta a micrografia da barra de grafite antes da esfoliação, onde se observa uma superfície rugosa, aglomerada, porém bem compactada e heterogênea. Em contraste, as imagens de MEV das amostras esfoliadas eletroquimicamente, exibidas nas Figuras 24(b)–24(d), mostram morfologia em camadas bem espaçadas, confirmando a esfoliação da barra de grafite.

No caso específico da amostra esfoliada utilizando eletrólito de H₂SO₄, camadas espessas defeituosas apresentam certa rugosidade. A morfologia mais defeituosa observada nas imagens de MEV durante a esfoliação eletroquímica usando ácido sulfúrico (H₂SO₄), em comparação com ácido nítrico (HNO₃) ou ácido clorídrico (HCl), pode ser atribuída às diferenças nos mecanismos de intercalação e oxidação desses eletrólitos (MALAS *et al.*, 2017; DREYER *et al.*, 2010; STANKOVICH *et al.*, 2006). O

H₂SO₄ promove a intercalação de íons sulfato (SO₄²⁻) entre as camadas de grafite. Esses íons são maiores e mais agressivos do que nitrato (NO₃⁻) ou cloreto (Cl⁻), ocasionando maior expansão e ruptura da estrutura do grafite.

Neste estudo, não foram encontradas estruturas de grafeno de camada única; entretanto, as estruturas obtidas a partir dos processos de esfoliação parecem estar empilhadas em camadas com graus variados de espessura. Esse resultado pode ser causado pela oxidação incompleta do grafite, levando apenas à esfoliação parcial das camadas e ao destacamento de pedaços de grafite maciço.

5.2.2 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 25 apresenta os difratogramas de raios X (DRX) do grafite inicial e das amostras esfoliadas eletroquimicamente. O padrão de DRX do grafite exibe um pico intenso em $2\theta = 26,7^\circ$, correspondente ao plano de difração (002). Esse pico confirma a presença de uma estrutura lamelar bem ordenada, com espaçamento interplanar de 0,33 nm ao longo da orientação (002) (STOBINSKI *et al.*, 2014; KANIYOOR *et al.*, 2011). Os padrões de DRX dos materiais esfoliados com diferentes eletrólitos ácidos diferem do grafite original. Embora o pico (002) em $26,7^\circ$ permaneça em todos os difratogramas, sua intensidade diminui nas amostras esfoliadas, indicando redução no empilhamento ordenado das camadas de grafeno, resultado consistente com a esfoliação do grafite (SMITH *et al.*, 2016; XU *et al.*, 2008).

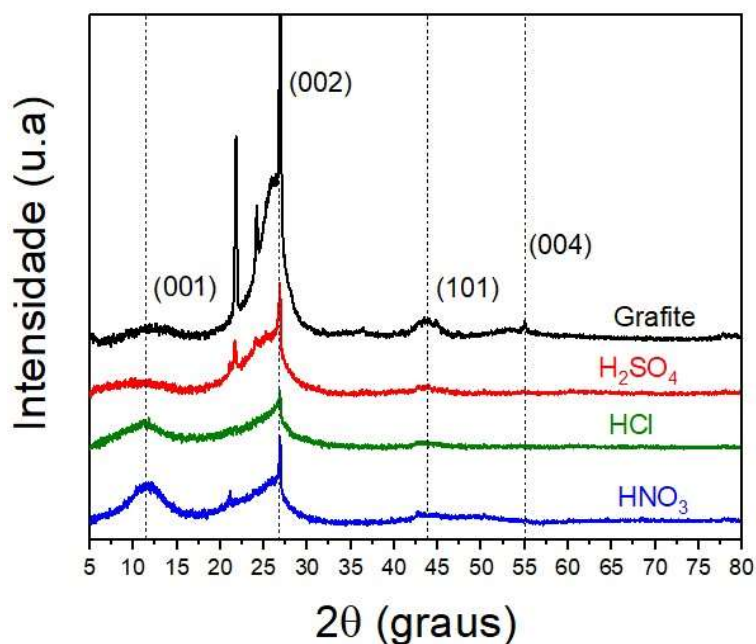


Figura 25. Padrões de DRX do grafite e das amostras esfoliadas eletroquimicamente.

Além disso, um pico largo centrado em $2\theta = 11,6^\circ$ foi observado nas amostras esfoliadas nos eletrólitos de HCl e HNO₃. Esse pico corresponde ao plano de difração (001) do óxido de grafeno (GO), com distância interplanar de 7,62 Å (STOBINSKI *et al.*, 2014; KANG *et al.*, 2016; PENG *et al.*, 2013). A intensidade desse pico é mais pronunciada na amostra esfoliada com HNO₃, sugerindo que grupos funcionais oxigenados foram introduzidos nas bordas do grafite durante a esfoliação, conduzindo à formação de GO (SHIN *et al.*, 2009; RAMESH *et al.*, 2004; SZABÓ *et al.*, 2006; ZHU *et al.*, 2012).

Em contraste, para a amostra esfoliada com H₂SO₄, o pico em $2\theta = 11,6^\circ$ torna-se quase imperceptível. Esse resultado pode ser atribuído à diferente força oxidante dos ácidos e ao ambiente eletroquímico gerado. O HNO₃ é um agente oxidante forte, promovendo oxidação intensa do grafite. Já o H₂SO₄, embora ácido forte, possui poder oxidante menor que o nítrico; assim, durante a esfoliação, causa menor oxidação

do grafite, favorecendo a redução de grupos oxigenados, característica do rGO (VIPRYA *et al.*, 2023).

Os picos de baixa intensidade em $2\theta = 44,5^\circ$ (101) e $55,0^\circ$ (004) são vestígios da estrutura cristalina do grafite após a esfoliação. Dessas observações conclui-se que as amostras esfoliadas eletroquimicamente são formadas por uma mistura de fases, como: GO, rGO e remanescentes de grafite. A porcentagem de GO é mais significativa para a solução ácida de HNO_3 , enquanto, nas amostras esfoliadas com H_2SO_4 e HCl , a formação de GO é menor.

5.2.3 Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X (XPS)

A Figura 26 apresenta os espectros XPS do nível principal C 1s do grafite e das amostras esfoliadas eletroquimicamente. O espectro C 1s do grafite exibe duas contribuições principais em 284,5 e 286,5 eV. O pico mais intenso em 284,5 eV corresponde às ligações C=C/C-C, oriundas das hibridações sp^2/sp^3 . Já o pico em 286,5 eV é atribuído às espécies C-OH. Nos espectros das amostras esfoliadas eletroquimicamente, surgem espécies adicionais de carbono oxidado, incluindo: Carbonila (C=O) em 286,0 eV, e Carboxila (HO-C=O) em 289,0 eV (CAO *et al.*, 2022; GAO *et al.*, 2009).

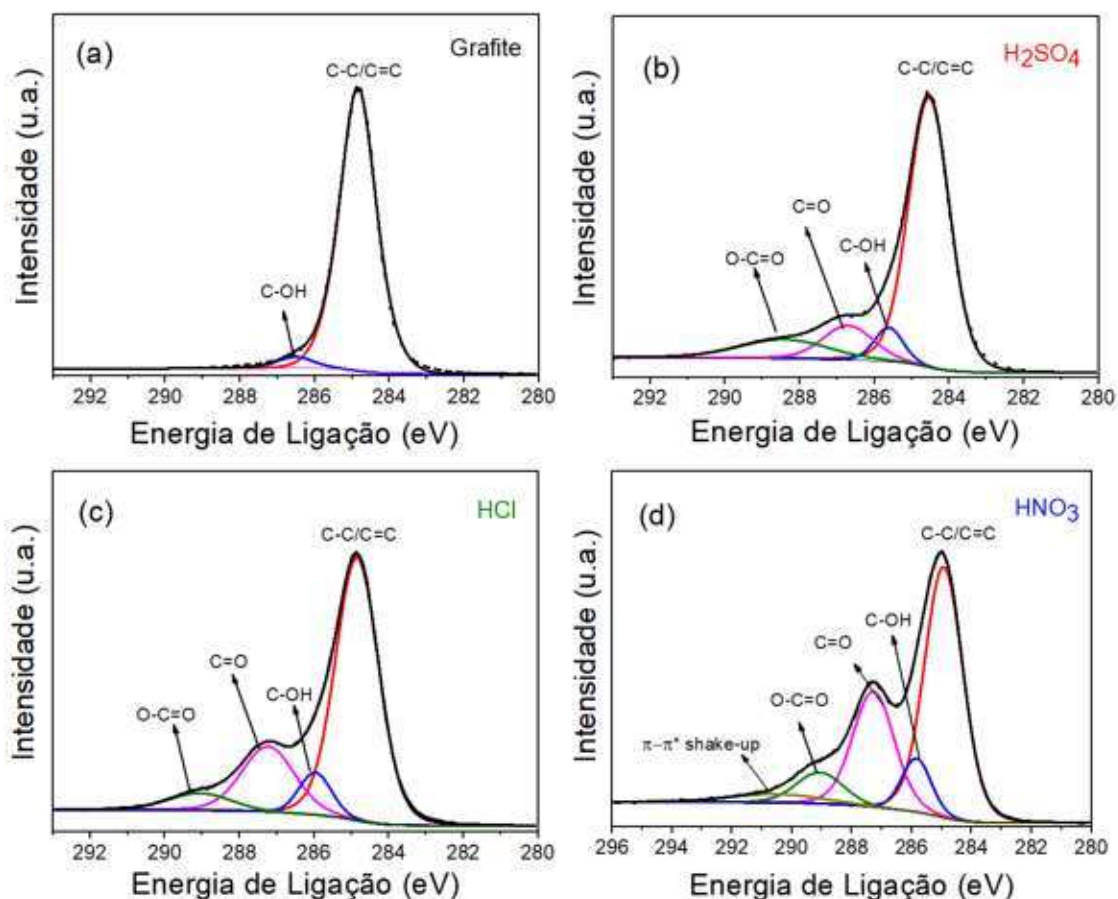


Figura 26. Espectros XPS da região C 1s obtidos para os eletrólitos de esfoliação: (a) grafite sem esfoliação, (b) H_2SO_4 , (c) HCl e (d) HNO_3 .

A Tabela 8 resume a composição percentual de cada espécie química presente nas amostras. Observa-se um aumento significativo na porcentagem atômica de espécies $\text{C}=\text{O}$ e $\text{HO}-\text{C}=\text{O}$ na amostra esfoliada com HNO_3 como eletrólito. Esse resultado está em concordância com a análise de DRX, que indica que a formação da fase de GO é favorecida durante a esfoliação eletroquímica com HNO_3 .

É importante destacar que estudos de Becerril *et al.* (2008), Eda *et al.* (2008) e Ganguly *et al.* (2011) realizados em condições de síntese semelhantes às adotadas neste trabalho geralmente relatam concentrações menores de grupos carbonila ($\text{C}=\text{O}$) em materiais GO. Assim, conforme descrito na seção de Materiais e Métodos, a

combinação de esfoliação eletroquímica e ultrassonicação de alta potência, juntamente com as condições otimizadas de eletrólito, possibilitou a síntese de um material de GO com composição estequiométrica distinta da do GO convencional.

Tabela 8. Caracterização dos componentes do espectro XPS de alta resolução na região C 1s para os materiais submetidos à esfoliação eletroquímica com variações nos eletrólitos ácidos. As porcentagens atômicas relativas (%) foram obtidas por meio do ajuste espectral utilizando curvas Lorentziano-Gaussianas e fundo do tipo Shirley.

Eletrolitos (0,5 mol L⁻¹)	C sp² (%)	C=O (%)	HO-C=O (%)	C-OH (%)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (shake-up)
Grafite (Sem esfoliação)	96,3	-	-	3,7	-
H₂SO₄	71,5	11,2	10,9	6,4	-
HCl	65,7	20,2	6,2	7,9	-
HNO₃	52,5	26,4	8,0	8,6	4,3

“-“ não detectado

A Tabela 9 apresenta os teores atômicos de carbono e oxigênio obtidos a partir dos espectros XPS do tipo *survey* (ver Figura 27), bem como os valores das razões C/O calculadas para os derivados de grafeno.

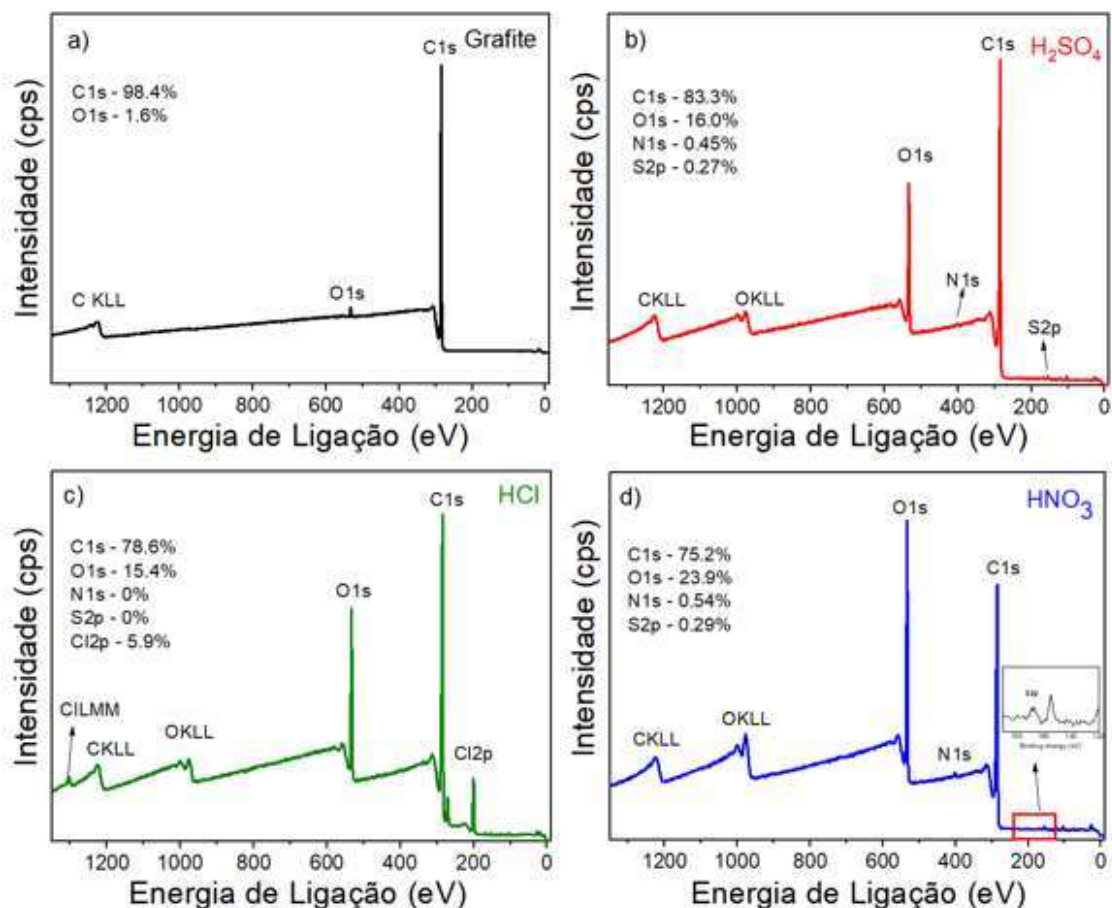


Figura 27. Espectros XPS *survey* de (a) grafite sem esfoliação e amostras esfoliadas utilizando diferentes eletrólitos: (b) H_2SO_4 (c), HCl e (d) HNO_3 .

Tabela 9. Porcentagens atômicas de carbono e oxigênio, e a relação C/O obtidas a partir dos espectros XPS *survey*.

	Eletrólito H_2SO_4 (0,5 mol L ⁻¹)	Eletrólito HCl (0,5 mol L ⁻¹)	Eletrólito HNO_3 (0,5 mol L ⁻¹)
Carbono (%)	83,3	78,6	75,2
Oxigênio (%)	16,0	15,4	23,9
Razão C/O (%)	5,2	5,1	3,1

De acordo com a razão C/O observada, podemos inferir que o uso do eletrólito de HNO_3 gera uma maior proporção de grupos oxigenados na esfoliação eletroquímica, característica do GO, enquanto os eletrólitos H_2SO_4 e HCl produzem quantidades reduzidas desses grupos.

5.2.4 Espectroscopia Raman

A Figura 28 apresenta os espectros Raman das amostras esfoliadas. A banda mais intensa presente no espectro Raman do grafite sem esfoliação está localizada em 1580 cm^{-1} e corresponde à banda G, que surge das vibrações de ligações sp^2 na rede hexagonal do carbono grafítico. A banda D, localizada em 1360 cm^{-1} , é um modo proibido que indica defeitos e desordens na estrutura, devido à presença de carbono com hibridização sp^3 . A banda 2D, aparece por volta de 2720 cm^{-1} , e sua posição está relacionada com o número de camadas de grafeno (FERRARI *et al.*, 2006).

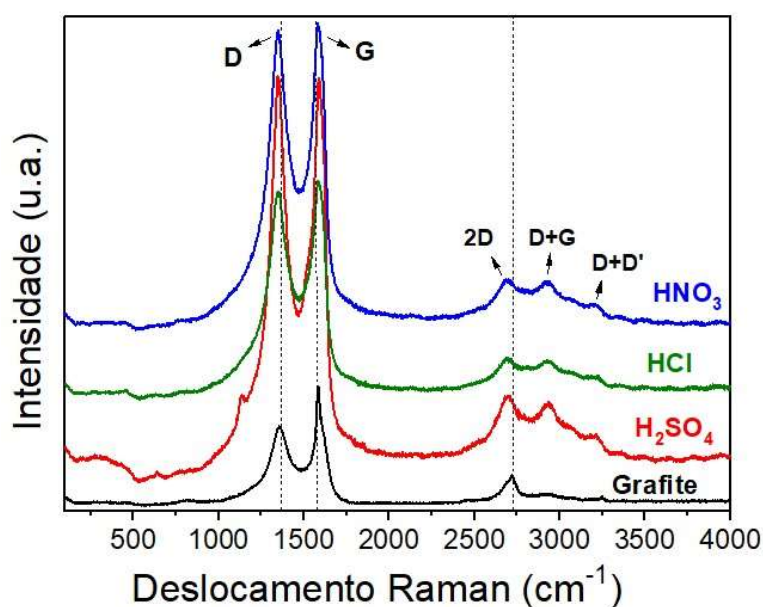


Figura 28. Espectros Raman dos materiais esfoliados.

Os espectros Raman das amostras esfoliadas eletroquimicamente apresentam essas mesmas bandas, porém com diferenças em alguns aspectos. Além das bandas D, G e 2D, outros sinais induzidos pela presença de defeitos e desordens também aparecem: as bandas D + G e D + D', em 2940 cm^{-1} e 3210 cm^{-1} , respectivamente (GRAF *et al.* 2007). Em contraste com o grafite, nos espectros Raman das amostras esfoliadas observa-se que as bandas D e G são intensas, largas e deslocadas em relação às posições do grafite, centradas em aproximadamente 1340 cm^{-1} e 1590 cm^{-1} , respectivamente. A banda 2D aparece por volta de 2690 cm^{-1} . Embora sua intensidade seja baixa, ainda é possível estimar o número de camadas e, conseqüentemente, o grau de esfoliação das amostras com base na posição da banda 2D.

Conforme observado por Cançado *et al.* (2011) em seu trabalho sobre a quantificação de defeitos em grafeno por espectroscopia Raman em diferentes energias de excitação, os autores relatam que um aumento na desordem do grafeno causa um deslocamento da banda D para números de onda menores (red shift). Já o deslocamento da banda G para números de onda maiores (blue shift) está associado ao aumento da população de carbonos sp^3 . De fato, o processo de oxidação e esfoliação do grafite provoca uma ruptura na rede do grafeno, levando à formação de domínios isolados de carbonos sp^2 , que vibram em frequências mais altas que a banda G do grafite (DUBALE *et al.*, 2014; VOGGU *et al.*, 2008).

Mowry *et al.* (2013) ao estudarem a espectroscopia Raman *in situ* juntamente com análise térmica na formação de grafeno, atribuíram o blue shift da banda G às distorções na rede cristalina do grafeno causadas pelos grupos oxigenados presentes na estrutura do GO. Os deslocamentos e o alargamento das bandas D e G evidenciam que o óxido de grafeno é um material altamente desordenado em comparação ao material de partida.

Para determinar o grau de desordem e defeitos na estrutura dos materiais preparados, calcula-se a razão de intensidades das bandas D e G (I_D/I_G), onde valores próximos de zero indicam um material cristalino, e o aumento desse valor indica perda de cristalinidade e, conseqüentemente, uma estrutura mais desorganizada (KIGOZI *et al.*, 2020). O trabalho de Tu *et al.* (2014) utiliza também a razão I_{2D}/I_G , que fornece dados sobre a qualidade do material com base no número de camadas de grafeno, sendo: $I_{2D}/I_G > 2 \rightarrow$ grafeno monocamada; $1 < I_{2D}/I_G < 2 \rightarrow$ grafeno bicamada; $0,5 \leq I_{2D}/I_G < 1 \rightarrow$ poucas camadas; $I_{2D}/I_G < 0,5 \rightarrow$ várias camadas. Com base nessas relações, os dados obtidos a partir dos espectros Raman são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Dados extraídos dos espectros Raman dos materiais produzidos.

Eletrólitos (0,5 mol L ⁻¹)	Banda D		Banda G		Banda 2D		I_{2D}/I_G	I_D/I_G	Número de camadas ³
	Posição (cm ⁻¹)	I_D	Posição (cm ⁻¹)	I_G	Posição (cm ⁻¹)	I_{2D}			
H₂SO₄	1346,9	9548,9	1590,9	9484,7	2693,2	3226,8	0,34	1,00	Multi
HCl	1350,1	5144,2	1586,2	5324,5	2693,2	1832,5	0,34	0,96	Multi
HNO₃	1348,5	7239,6	1581,6	7365,2	2689,2	2269,1	0,31	0,98	Multi

Ao comparar os resultados da razão I_{2D}/I_G apresentados na Tabela 10, observou-se que os materiais produzidos com o uso de eletrólitos ácidos apresentam, em sua totalidade, estruturas com múltiplas camadas de grafeno, com valores médios variando entre 0,31 e 0,34. Em um estudo conduzido por Yu *et al.* (2022), ao comparar diferentes soluções de imersão para o eletrodo de grafite, foi identificada uma diferença

³ Calculadora do Número de Camadas de Grafeno a partir de I_D/I_G e I_{2D}/I_G . Razão via Espectroscopia Raman - InstaNANO, <https://instanano.com/all/characterization/raman/graphene-layers/>

significativa na estrutura final obtida. Os autores verificaram que a imersão em soluções ácidas favorece a formação de estruturas com poucas camadas, enquanto a imersão em água leva à obtenção de materiais com várias camadas. Esse comportamento pode ser explicado pela natureza hidrofóbica do eletrodo de grafite, que dificulta o acesso de ânions da solução aos defeitos, vacâncias e interstícios presentes na matriz cristalina (MUNUERA *et al.* 2017; YIN *et al.*, 2016).

A presença de ácidos nesses sítios específicos rompe essa barreira hidrofóbica, tornando o material mais higroscópico e favorecendo a penetração de espécies iônicas. Esse fenômeno contribui de forma decisiva para a efetividade da esfoliação (MUNUERA *et al.* 2017; YIN *et al.*, 2016). Portanto, conclui-se que os materiais sintetizados por meio da esfoliação eletroquímica em eletrólitos ácidos apresentam um grau elevado de desordem estrutural, bem como a formação de estruturas com múltiplas camadas de grafeno.

5.2.5 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

A Figura 29 mostra os espectros obtidos por UV-Vis das amostras esfoliadas por via eletroquímica. Como pode ser observado, as bandas características são evidenciadas nesses espectros. As bandas intensas em 212 nm resultam de transições $\pi \rightarrow \pi^*$, cuja maior absorvidade explica a diferença de intensidade em relação às transições $n \rightarrow \pi^*$ (MOON *et al.*, 2010).

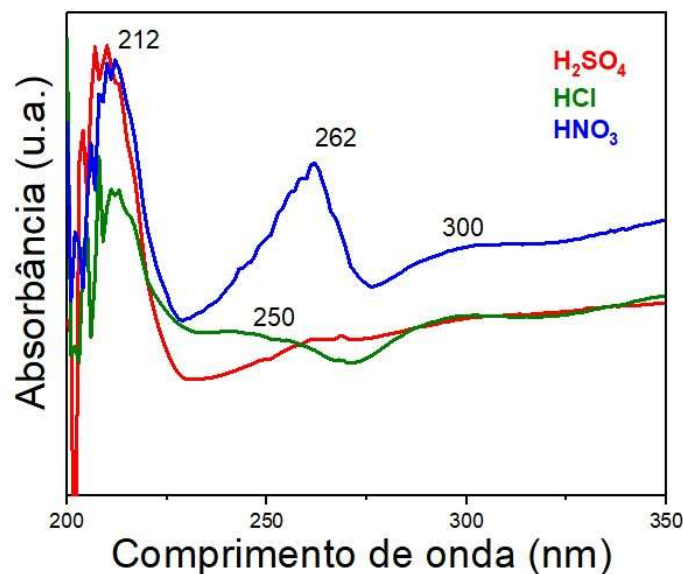


Figura 29. Espectros UV-Vis das amostras esfoliadas utilizando H_2SO_4 , HCl e HNO_3 como eletrólitos.

Em materiais que foram esfoliados em eletrólitos ácidos (HNO_3 e HCl), também é observada uma banda larga e de baixa intensidade em 300 nm, atribuída às transições $n \rightarrow \pi^*$ dos grupos carbonila e carboxila ($\text{C}=\text{O}$ e $\text{HO}-\text{C}=\text{O}$, respectivamente) (MARCANO *et al.*, 2010). Essa transição envolve a promoção de um elétron (par isolado) de um orbital não ligante do átomo de oxigênio para um orbital antiligante π^* por meio da absorção de um fóton. Para o material esfoliado com eletrólito de ácido clorídrico, pode-se observar uma banda larga e de baixa intensidade em 250 nm. Essa absorção corresponde às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ das ligações $\text{C}=\text{C}$ dos anéis aromáticos (MARCANO *et al.*, 2010). Com o uso do eletrólito HNO_3 , observa-se uma banda estreita e de alta intensidade por volta de 262 nm. Esse comportamento indica que as conjugações eletrônicas dentro das folhas de GO são parcialmente restauradas durante o processo de síntese do GO, o que aumenta a quantidade de carbono sp^2 na rede (ZHU *et al.*, 2010).

A banda em 300 nm não aparece com o uso do eletrólito H_2SO_4 , o que demonstra a diminuição das quantidades de grupos oxigenados nesse material.

Diferentemente do grafeno, que é um semicondutor com gap zero, o processo de oxidação e esfoliação do grafite resulta na abertura de um gap óptico entre as bandas de valência e condução do GO (PARVEZ *et al.*, 2013). Dependendo do grau de funcionalização, o GO pode apresentar propriedades isolantes, semicondutoras ou semimetálicas (PARVEZ *et al.*, 2014; LU *et al.*, 2009).

5.2.6 Efeito dos Eletrólitos na Preparação de GO

O processo proposto de esfoliação eletroquímica de grafite retirado de baterias AA para obtenção de grafeno (em meio ácido) é um fenômeno complexo. Tendo isso em mente, diversos pesquisadores investigam etapas que envolvem intercalação iônica, oxidação química, evolução gasosa, formação de bolhas, expansão mecânica e reações de esfoliação (PARVEZ *et al.*, 2013; PARVEZ *et al.*, 2014). Nos experimentos realizados, utilizaram-se três eletrólitos ácidos: ácido sulfúrico, ácido nítrico e ácido clorídrico. O poder de penetração entre as camadas de grafite pode ser associado ao efeito dos ânions derivados desses eletrólitos (sulfato, SO_4^{2-} ; nitrato, NO_3^- ; e cloreto, Cl^-). Esses parâmetros tornam-se relevantes quando um potencial elétrico é aplicado ao meio de esfoliação eletroquímica. Sob polarização, a oxidação anódica da água gera íons hidróxido (OH^-) ou radicais oxigênio ($\text{O}\cdot$) (PARVEZ *et al.*, 2014; LU *et al.*, 2009). A hidroxilação e oxidação por esses íons e radicais nas bordas do grafite abrem sítios que permitem a intercalação dos ânions. Durante esse processo, moléculas de água também se co-intercalam entre as camadas de grafite juntamente com o ânion em estudo.

Estudos de Parvez *et al.* (2013), Parvez *et al.* (2014), sugerem que a redução do ânion SO_4^{2-} , a oxidação da água e a corrosão do carbono podem gerar espécies gasosas como SO_2 , O_2 , CO e CO_2 . A formação dessas espécies voláteis promove uma maior expansão da distância interplanar entre as camadas de grafite, contribuindo

significativamente para a separação e produção de folhas de grafeno. Segundo Parvez *et al.* (2014) que investiga o papel dos ânions na esfoliação eletroquímica do grafite em ácidos aquosos, foi observada maior eficiência com sais de sulfato, atribuída ao menor potencial padrão de redução do ânion SO_4^{2-} (+0.20 V), em comparação com outros ânions como NO_3^- (+0.96 V) e Cl^- (+1.36 V), todos versus eletrodo padrão de hidrogênio. Os autores propõem que a formação favorável de gás SO_2 a partir do SO_4^{2-} é responsável pela esfoliação eficiente em soluções contendo sulfato, em contraste com os gases NO ou Cl_2 formados a partir de nitrato e cloreto, respectivamente (LU *et al.*, 2009).

No caso do HNO_3 , o gás predominante gerado durante a esfoliação é O_2 , com menores quantidades de CO_2 e CO. A geração de O_2 é atribuída a múltiplas reações, incluindo: Oxidação da água; Oxidação eletroquímica do ânion NO_3^- , representada pela reação (BRODER *et al.*, 2007).



Estudos de Finlayson-Pitts *et al.* (2003) indicam que o NO_2 gerado pode sofrer hidrólise, resultando na formação de NO. Já no caso do HCl, o principal produto gasoso identificado foi o Cl_2 , resultante da oxidação do ânion Cl^- . A baixa eficiência de esfoliação em soluções de HCl é atribuída à formação precoce de gás Cl_2 , que pode ocorrer antes da intercalação efetiva do ânion entre as camadas de grafite.

Essa análise inicial do mecanismo de esfoliação para diferentes ânions é fundamental para explicar, à luz dos resultados experimentais, as diferenças observadas nas análises físico-químicas dos materiais gerados.

5.3 CONCLUSÕES

Este estudo evidenciou a influência crítica da natureza do eletrólito ácido no processo de esfoliação eletroquímica do grafite, visando à síntese de óxido de grafeno (GO). Dentre os eletrólitos avaliados, o ácido nítrico (HNO_3) demonstrou ser o mais eficiente na promoção da formação de GO, conforme corroborado pelas análises de DRX e XPS, que indicaram maior espaçamento interplanar e um conteúdo elevado de grupos oxigenados. As análises de espectroscopia Raman e UV-Vis reforçaram esses resultados, apontando variações estruturais e eletrônicas significativas entre as amostras, relacionadas ao grau de oxidação e número de camadas de grafeno. Análise MEV revelou alterações morfológicas relevantes, o que evidencia as estruturas parcialmente esfoliadas e com um empilhamento de camadas. Tais resultados indicam que a escolha do eletrólito impacta diretamente os mecanismos de intercalação, oxidação e expansão das camadas gráficas, sendo decisiva na definição das propriedades finais do material. Esses achados oferecem subsídios valiosos para o aprimoramento do processo de esfoliação eletroquímica e para o direcionamento da síntese de materiais baseados em GO com propriedades otimizadas, voltados para aplicações estratégicas em armazenamento de energia, eletrônica flexível e materiais avançados.

6 CAPÍTULO 3. INFLUÊNCIA DO GO NA SÍNTESE E ATIVIDADE CATALÍTICA EM ELETROCATALISADORES Pt-Nb NA OXIDAÇÃO DE METANOL E ETANOL

Neste capítulo, serão discutidos os efeitos da incorporação do óxido de grafeno (GO) produzido via esfoliação eletroquímica (Capítulo 2) como suporte em eletrocatalisadores à base de Pt e Nb, com foco nas alterações estruturais, morfológicas e eletrônicas promovidas por sua presença. Serão avaliados, ainda, os impactos dessas modificações sobre a atividade catalítica na oxidação de metanol e etanol em meio ácido. Através de um estudo comparativo entre catalisadores suportados em carbono convencional e em GO, busca-se evidenciar o papel estratégico desse nanomaterial na melhoria do desempenho eletroquímico de sistemas catalíticos multifuncionais contendo Pt e Nb.

6.1 MATERIAIS E MÉTODO

6.1.1 Preparação dos Catalisadores

Platina-nióbio (Pt-Nb) foi depositada sobre óxido de grafeno (GO) (20% em peso de metal) por redução química com borohidreto de sódio. As quantidades necessárias de GO (material produzido Capítulo 2) foram adicionadas a álcool isopropílico e água Milli-Q (1:1), seguido de um banho ultrassônico por 15 min. Em um procedimento padrão, quantidades adequadas de ácido hexacloroplatina ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich) e pentacloreto de nióbio (NbCl_5 , Sigma Aldrich) foram dissolvidas na mistura. A solução foi homogeneizada sob agitação magnética por 10 min.. Em seguida, a redução química foi realizada utilizando NaBH_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 13), que foi adicionado

lentamente ao frasco de reação com o auxílio de uma bureta (30 gotas por min). O sistema foi mantido sob agitação para garantir a redução completa. A suspensão do catalisador foi então filtrada a vácuo e lavada repetidamente com água Milli-Q (Millipore) para remover quaisquer subprodutos. Por fim, o catalisador foi seco em estufa por 24 h a 60 °C e finamente moído. Essa amostra será denominada Pt₃Nb₁/GO. Pt₃Nb₁/C (material produzido Capítulo 1) foi utilizado para fins de comparação.

6.1.2 Caracterizações Físicas

6.1.2.1 *Análise Termogravimétrica (TGA)*

O teor de metal (% metal) foi avaliado submetendo as amostras a uma temperatura de 900 °C por 1 h com fluxo de oxigênio (50 mL min⁻¹) e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ (equipamento Perkin Elmer STA8000). Este processo queima o suporte de carbono, restando apenas a massa metálica.

6.1.2.2 *Difração de raios X (DRX)*

Os padrões de difração de raios X (DRX) foram registrados utilizando um sistema de raios X multipropósito PANalytical Empyrean com radiação CuK α ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) na faixa angular de 10° a 90° (2 θ), com passo angular de 0.02° em modo contínuo, para determinar a presença de fases cristalinas e estimar o tamanho médio do cristal.

6.1.2.3 *Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS)*

A análise por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foi realizada utilizando um espectrômetro Thermo Scientific K-Alpha equipado com uma fonte de Al K α (1486,6 eV) como energia de excitação. Os espectros de XPS foram processados utilizando o pacote de software Casa XPS (versão 2.3.2), empregando funções de perfil pseudo-Voigt — combinações lineares de funções gaussianas (G) e lorentzianas (L). A correção de fundo foi realizada utilizando uma função de Shirley. O pico de fotoemissão de C 1s (C-C) a uma energia de ligação de 284,5 eV foi utilizado para monitorar potenciais efeitos de carga de superfície (isto é, deslocamentos na energia dos elétrons).

6.1.3 Caracterização Eletroquímica

6.1.3.1 Voltametria Cíclica (VC)

Os catalisadores foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica (VC), com o objetivo de avaliar sua atividade catalítica na reação de oxidação do metanol e etanol. Para a preparação do eletrodo de trabalho, uma suspensão contendo 2 mg do catalisador em 500 μL de água deionizada e 20 μL de Nafion[®] foi preparada e submetida a dispersão em banho ultrassônico por 40 min. A seguir, utilizando uma seringa, 20 μL da suspensão foram cuidadosamente depositados sobre a superfície do eletrodo de trabalho, seguido de secagem à temperatura ambiente.

As medidas foram realizadas em uma célula eletroquímica de vidro de três eletrodos contendo solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte. Um eletrodo de hidrogênio reversível foi utilizado como eletrodo de referência, sendo preparado por eletrólise no mesmo eletrólito. Para a realização dos voltamogramas, a célula foi purgada com gás nitrogênio por 20 min para remoção do oxigênio dissolvido.

Posteriormente, os voltamogramas foram registrados na faixa de potencial entre 50 e 1200 mV vs. RHE, a uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹.

A atividade catalítica foi determinada na presença de metanol 0,5 mol L⁻¹ e etanol 0,5 mol L⁻¹. O sistema foi ciclado repetidamente nas mesmas condições até que uma resposta eletroquímica estável fosse observada.

Os resultados obtidos por VC foram normalizados em relação à área eletroquimicamente ativa dos eletrodos, a fim de permitir a comparação entre os diferentes catalisadores analisados.

6.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 30 apresenta os difratogramas de raio X das amostras Pt₃Nb₁/C e Pt₃Nb₁/GO. As amostras exibem picos característicos da estrutura cúbica de face centrada (fcc) da platina metálica, com planos cristalográficos (111), (200), (220) e (311) localizados, respectivamente, nas regiões de 40°, 47°, 68° e 82° (2θ), conforme o padrão JCPDS 04-0802.

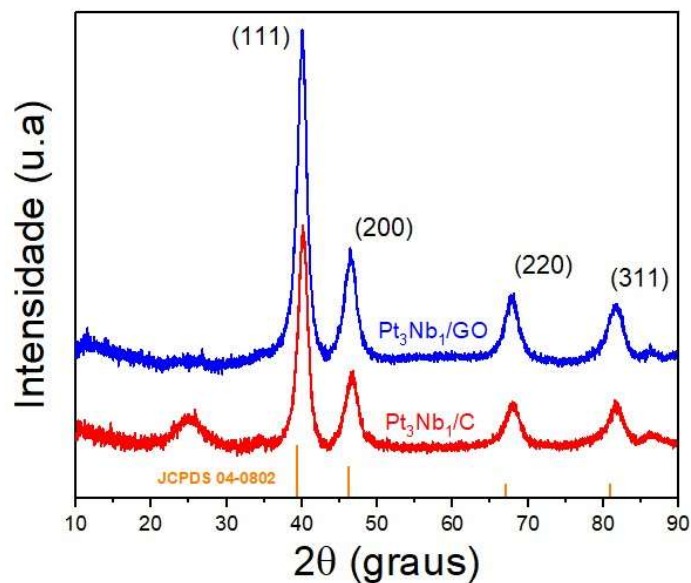


Figura 30. Difratomogramas de raios X dos catalisadores $\text{Pt}_3\text{Nb}_1/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{Nb}_1/\text{GO}$.

Observa-se na Figura 30 um deslocamento dos picos para menores ângulos 2θ na amostra $\text{Pt}_3\text{Nb}_1/\text{GO}$ em comparação a $\text{Pt}_3\text{Nb}_1/\text{C}$, como detalhado na figura 31.

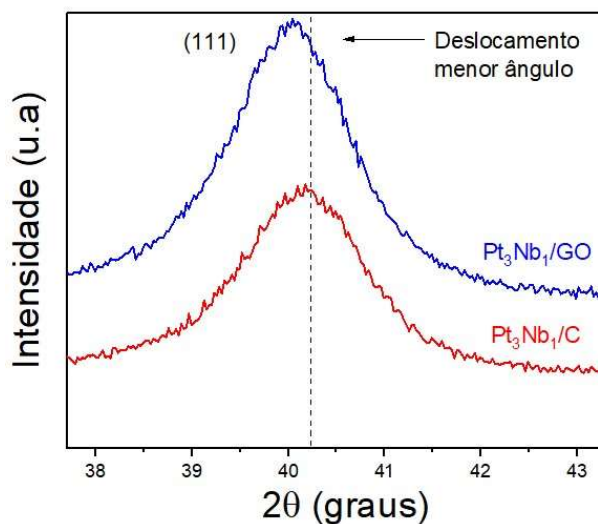


Figura 31. Deslocamento dos picos para menores ângulos 2θ , $\text{Pt}_3\text{Nb}_1/\text{GO}$ em comparação a $\text{Pt}_3\text{Nb}_1/\text{C}$.

Esse deslocamento pode estar associado a um aumento no parâmetro de rede da Pt, consequência da incorporação de Nb à estrutura da platina. O nióbio possui

um raio atômico maior que o da platina, e sua substituição parcial no reticulado cristalino da Pt gera uma expansão da rede, no que resulta em picos deslocados para menores ângulos e como relatados por Black-Araujo *et al.* (2023) e Sahoo *et al.* (2020) em estruturas similares. O tamanho médio dos cristalitos foi estimado a partir do alargamento dos picos no padrão de DRX, com a utilização da equação de Scherrer. Os valores obtidos foram de $4,2 \pm 0,2$ nm para o catalisador Pt₃Nb₁/C e $3,8 \pm 0,4$ nm para o catalisador Pt₃Nb₁/GO. Os parâmetros médios dos cristalitos (d_{DRX}) e área superficial específica (S) estimados para cada catalisador, juntamente com seu teor metálico, estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Teor metálico (%), diâmetro médio das partículas (d) e área superficial específica (S).

Catalisadores	Teor metal (%)	d_{XRD} / nm	S / m² g⁻¹ Pt
Pt₃Nb₁/C	28	$4,2 \pm 0,2$	92
Pt₃Nb₁/GO	25	$3,8 \pm 0,4$	75

O GO facilita a nucleação e dispersão homogênea das nanopartículas, o que limita seu crescimento e resulta em tamanhos menores (KARCZMARSKA *et al.*, 2022). Esse comportamento é vantajoso para aplicações eletrocatalíticas, pois promove um maior número de sítios ativos expostos à reação. O suporte de óxido de grafeno (GO) também atua como estabilizador físico-químico, o que favorece a dispersão das partículas metálicas e contribui para a melhoria da estabilidade estrutural do catalisador (DAI *et al.*, 2017). Entretanto, sua presença não interfere no parâmetro de rede da Pt (RAJU *et al.*, 2015), nem causa o deslocamento dos picos para menores ângulos (PUSHKAREVA *et al.*, 2021).

O catalisador Pt₃Nb₁/C apresenta maior teor metálico (28% em massa) em relação ao Pt₃Nb₁/GO (25% em massa), o que pode favorecer uma maior densidade de sítios ativos catalíticos. Apesar do maior tamanho de cristalito observado para o Pt₃Nb₁/C (4,2 nm vs. 3,8 nm para o Pt₃Nb₁/GO), este material exibe uma área superficial específica superior (92 m² gPt⁻¹) em comparação ao Pt₃Nb₁/GO (75 m² gPt⁻¹), o que resulta em maior disponibilidade de sítios ativos para reações eletroquímicas.

6.2.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

Os resultados da composição atômica obtida por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para os catalisadores Pt₃Nb₁/C e Pt₃Nb₁/GO estão na Tabela 12. Os resultados revelam diferenças significativas nos teores superficiais de carbono (C), oxigênio (O), platina (Pt) e nióbio (Nb), o que reflete os efeitos distintos dos suportes carbonáceos utilizados.

Tabela 12. Composição atômica da amostra determinada a partir da análise quantitativa dos espectros de varredura.

Catalisadores	C (at.%)	O (at.%)	Pt (at.%)	Nb (at.%)
Pt₃Nb₁/C	89,0	9,8	0,78	0,19
Pt₃Nb₁/GO	86,3	11,6	1,97	0,13

O catalisador Pt₃Nb₁/C apresentou alta concentração superficial de carbono (89,0 at.%) e uma quantidade relativamente menor de oxigênio (9,8 at.%), enquanto o teor de Pt e Nb foi de 0,78 at.% e 0,19 at.%, respectivamente. Já o Pt₃Nb₁/GO exibiu uma redução no conteúdo de carbono (86,3 at.%) e um aumento na fração atômica

de oxigênio (11,6 at.%), além de maior teor superficial de Pt (1,97 at.%) e leve diminuição de Nb (0,13 at.%). Essas diferenças são consistentes com a natureza química dos suportes. O suporte de óxido de grafeno (GO) possui uma maior densidade de grupos oxigenados, como hidroxilas, epóxidos e carboxilas, resultando no aumento do sinal de oxigênio na amostra Pt₃Nb₁/GO (IORDACHE *et al.*, 2023). Esse maior teor de oxigênio também está associado a uma melhor ancoragem metálica, o que facilita a dispersão e a estabilização de nanopartículas metálicas na superfície funcionalizada do GO (OUBRAHAM *et al.*, 2023).

A elevação do teor de Pt na amostra Pt₃Nb₁/GO (1,97 at.%) em comparação ao Pt₃Nb₁/C (0,78 at.%) reforça essa hipótese. A presença dos grupos funcionais oxigenados no GO favorece a nucleação e a fixação das nanopartículas de Pt, promovendo uma maior densidade superficial de Pt exposta à análise por XPS. Por outro lado, o menor teor de Nb observado em ambas as amostras (0,19 at.% para Pt₃Nb₁/C e 0,13 at.% para Pt₃Nb₁/GO) indica que este elemento pode estar menos exposto à superfície ou parcialmente encapsulado por Pt ou pelo próprio suporte, o que dificulta sua detecção por XPS, técnica altamente sensível às camadas superficiais (~5–10 nm) (GAMBOA *et al.*, 2018).

Além disso, a leve redução do conteúdo de Nb em Pt₃Nb₁/GO pode ser atribuída a diferentes interações Nb–suporte, ou ainda à possível segregação do Nb para regiões menos acessíveis à sonda de análise, como o interior de aglomerados metálicos ou camadas mais internas da matriz oxidada (GHOSH *et al.*, 2013). Esses resultados evidenciam que o tipo de suporte influencia diretamente na química de superfície dos catalisadores, o que impacta na distribuição e acessibilidade dos metais ativos, fatores cruciais para o desempenho eletrocatalítico em reações como a oxidação de álcoois ou a redução de oxigênio (GHOSH *et al.*, 2013).

A análise dos grupos oxigenados presentes na superfície dos catalisadores Pt₃Nb₁/C e Pt₃Nb₁/GO, obtida por XPS, fornece informações relevantes sobre as interações químicas e a funcionalização da superfície de suporte, aspectos essenciais para o desempenho catalítico. A Tabela 13 apresenta as ligações C–C (sp²/sp³), C–OH, C=O e O–C=O e suas respectivas porcentagens atômicas (% at.).

Tabela 13. Resultados do ajuste dos espectros XPS de C 1s.

Catalisadores	C-C (sp ² /sp ³)		C-OH		C=O		O-C=O	
	EL	at.%	EL	at.%	EL	at.%	EL	at.%
	(eV)		(eV)		(eV)		(eV)	
Pt ₃ Nb ₁ /C	284,6	73,2	285,4	11,0	286,2	5,5	288,2	10,6
Pt ₃ Nb ₁ /GO	284,5	68,0	285,5	16,9	286,5	4,7	288,2	9,4

Observa-se que ambos os catalisadores apresentam uma alta contribuição de ligações C–C (sp²/sp³), sendo 73,2% para o Pt₃Nb₁/C e 68,0% para o Pt₃Nb₁/GO. Essa predominância está associada à estrutura de carbono do suporte, típica de materiais grafiticos. No entanto, o Pt₃Nb₁/GO apresenta uma leve diminuição nesse valor, indicando maior presença de grupos oxigenados em sua superfície, o que é consistente com a presença de óxido de grafeno (GO), um material rico em funcionalidades oxigenadas (DREYER *et al.*, 2010).

A diferença mais marcante está nos grupos hidroxila (C–OH), com um aumento de 11,0% no Pt₃Nb₁/C para 16,9% no Pt₃Nb₁/GO. Isso confirma a introdução bem-sucedida de grupos oxigenados adicionais no GO durante sua preparação, os quais podem atuar como sítios ativos para a ancoragem de nanopartículas metálicas e para interações hidrofílicas, favorecendo a dispersão e acessibilidade dos reagentes (EDA; CHHOWALLA, 2010).

Com relação aos grupos carbonílicos (C=O), ambos os catalisadores apresentam 5,5% para Pt₃Nb₁/C e 4,7% para Pt₃Nb₁/GO), sugerindo que esse tipo de funcionalidade não sofre alterações significativas com a introdução do GO como suporte. Já os grupos carboxílicos (O-C=O) mostram uma leve redução ao se passar de 10,6% no Pt₃Nb₁/C para 9,4% no Pt₃Nb₁/GO, o que pode indicar uma conversão parcial desses grupos durante o processo de funcionalização e incorporação do metal.

Em suma, os dados indicam que a introdução de GO como suporte promove um aumento significativo na quantidade de grupos hidroxila, o que pode favorecer a dispersão das nanopartículas de Pt e Nb, além de melhorar a interação com o meio eletrolítico, potencialmente aumentando a atividade eletrocatalítica, especialmente em reações que envolvem transferência de prótons e oxidação de álcoois (ZHENG *et al.*, 2014).

Os espectros XPS das amostras Pt₃Nb₁/C e Pt₃Nb₁/GO revelam a presença de três estados de oxidação distintos da platina, conforme Figura 32. O sinal característico da forma metálica (Pt⁰) é observado nos dupletos de spin-órbita em 71,4 e 74,8 eV, correspondentes às transições Pt 4f_{7/2} e Pt 4f_{5/2}, respectivamente. As espécies oxidadas Pt²⁺ e Pt⁴⁺ são identificadas em energias de ligação superiores, com Pt²⁺ apresentando picos em 72,4 e 72,7 eV, e Pt⁴⁺ em 74,2 e 75,5 eV (CHOI *et al.*, 2024).

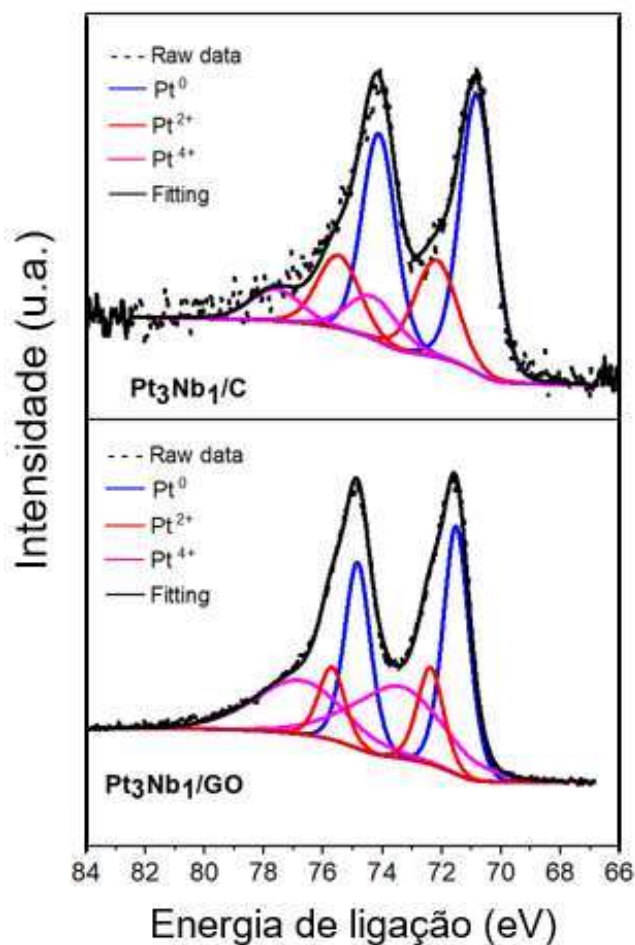


Figura 32. Espectros XPS de Pt 4f das amostras Pt₃Nb₁/C e Pt₃Nb₁/GO.

A Tabela 14 apresenta os principais parâmetros de energia de ligação (EL) e a composição atômica relativa (at.%) das espécies de platina presentes nos catalisadores Pt₃Nb₁/C e Pt₃Nb₁/GO, obtidos por XPS. Observa-se que ambos os catalisadores exibem três estados de oxidação distintos da platina: metálica (Pt⁰) e as formas oxidadas Pt²⁺ e Pt⁴⁺. A presença das formas oxidadas Pt²⁺ e Pt⁴⁺ pode estar associada à redução incompleta dos precursores de platina durante a síntese (MOM *et al.*, 2019).

Tabela 14. Resultados do ajuste dos espectros XPS de Pt 4f.

Catalisadores	Pt ⁰		Pt ²⁺		Pt ⁴⁺	
	EL (eV)	at.%	EL (eV)	at.%	EL (eV)	at.%
Pt ₃ Nb ₁ /C	70,8	58,7	72,4	26,9	74,2	14,4
Pt ₃ Nb ₁ /GO	71,8	54,0	72,7	24,4	74,0	21,6

Para a Pt⁰, o Pt₃Nb₁/C apresenta maior conteúdo atômico (58,7%) e menor energia de ligação (70,8 eV), indicando uma maior proporção de platina metálica, o que pode estar relacionado a uma redução mais eficiente durante a síntese. Em contraste, o Pt₃Nb₁/GO apresenta uma menor fração de Pt⁰ (54,0%) e um deslocamento da EL para maior valor (71,8 eV), sugerindo uma maior interação eletrônica com o suporte de óxido de grafeno (GO), o que pode modificar a densidade eletrônica ao redor dos átomos de Pt (CHOI *et al.*, 2024).

Quanto às espécies oxidadas, Pt₃Nb₁/C exibe 26,9% de Pt²⁺ e 14,4% de Pt⁴⁺, enquanto o Pt₃Nb₁/GO apresenta uma quantidade semelhante de Pt²⁺ (24,4%) porém uma proporção significativamente maior de Pt⁴⁺ (21,6%). Esse aumento na fração de Pt⁴⁺ no catalisador com suporte de GO pode estar associado à maior afinidade do GO por oxigênio e à sua capacidade de estabilizar espécies mais oxidadas, dificultando a completa redução dos precursores metálicos (MOM *et al.*, 2019). Além disso, o leve deslocamento da EL das espécies Pt²⁺ e Pt⁴⁺ para valores mais altos no Pt₃Nb₁/GO reforça a hipótese de uma maior interação metal–suporte nesse sistema.

Essas diferenças indicam que o tipo de suporte influencia diretamente a distribuição dos estados de oxidação da platina, o que pode impactar a atividade catalítica, especialmente em reações de oxidação alcoólica, onde a presença equilibrada entre Pt⁰ e espécies oxidadas pode favorecer tanto a adsorção do substrato quanto a remoção de intermediários reacionais, como CO_{ads} (RIZO *et al.*, 2022). Portanto, o maior conteúdo de Pt⁴⁺ no Pt₃Nb₁/GO pode contribuir para uma melhor tolerância a

envenenamento por CO, enquanto o maior teor de Pt⁰ no Pt₃Nb₁/C pode favorecer etapas iniciais de adsorção e ativação da molécula de álcool.

6.2.3 Voltametria Cíclica (VC)

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores Pt₃Nb₁/C e Pt₃Nb₁/GO (visualizado na Figura 33) revelam processos reversíveis de adsorção e dessorção de hidrogênio atômico (H_{ads}) na faixa de 50 a 300 mV vs. RHE, relacionados à redução de íons H⁺ durante a varredura negativa e à oxidação do H_{ads} na varredura positiva em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

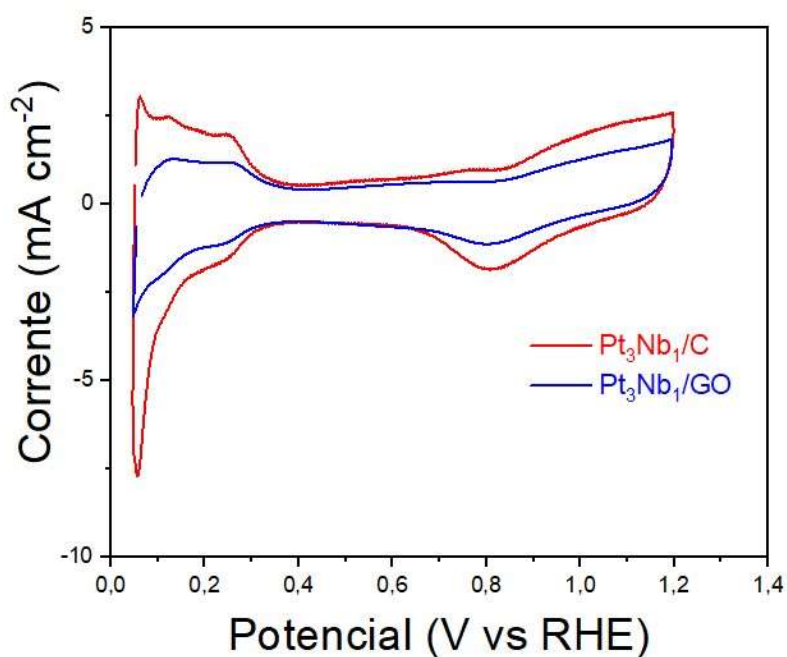


Figura 33. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores Pt₃Nb₁/C e Pt₃Nb₁/GO a 20 mV s⁻¹, em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C.

A reversibilidade é evidenciada pela sobreposição dos picos e igualdade das cargas envolvidas, independentemente da velocidade de varredura. Essa região é fortemente influenciada pela orientação cristalográfica da superfície, uma vez que

diferentes arranjos atômicos afetam a energia de adsorção do hidrogênio (RIZO *et al.*, 2022).

A área eletroquimicamente ativa (ECSA) dos catalisadores foi de 44,7 m² g⁻¹ para o catalisador Pt₃Nb₁/GO e de 63,2 m² g⁻¹ para o Pt₃Nb₁/C. Esses valores foram obtidos por meio da integração da carga na região de adsorção de hidrogênio nos voltamogramas cíclicos em solução de H₂SO₄ (HE *et al.*, 2018). Os resultados indicam que uma fração significativa das partículas de Pt presentes no eletrodo está efetivamente envolvida no processo eletroquímico. As variações observadas nos valores de área ativa podem ser atribuídas à área limitada de Pt exposta e/ou à área efetiva da superfície do material em contato com o eletrólito, especialmente em eletrodos porosos na forma de filmes finos.

6.2.3.1 Reação de Oxidação do Metanol (MOR)

A voltametria cíclica em ácido sulfúrico na presença de metanol 0.5 mol L⁻¹ revelou dois picos distintos nas varreduras direta (I_f) e reversa (I_b) para os catalisadores analisados (ver Figura 34).

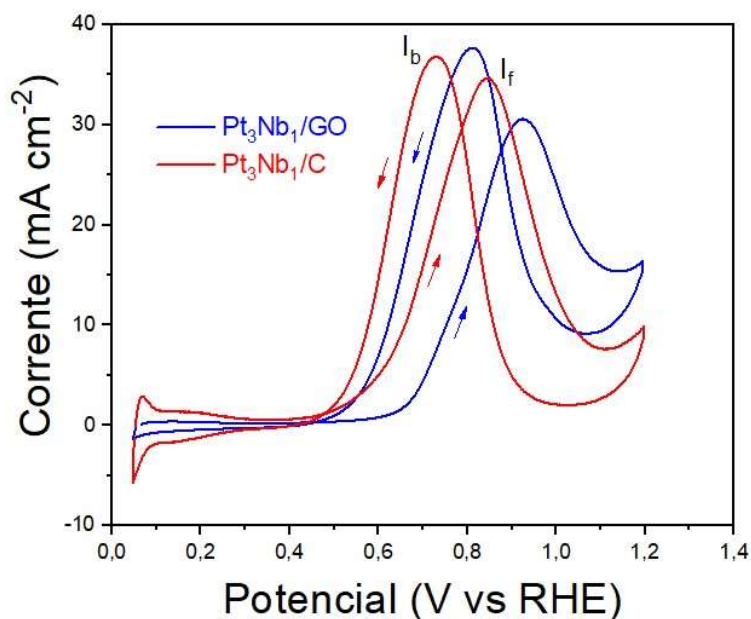


Figura 34. Voltamogramas cíclicos (área do catalisador) na presença de metanol para os eletrocatalisadores $\text{Pt}_3\text{Nb}_1/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{Nb}_1/\text{GO}$ a 20 mV s^{-1} em $\text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1} + \text{CH}_3\text{OH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A razão entre os picos de corrente anódica direta e reversa (I_f/I_b), obtida a partir dos VC na presença de metanol, foi de 0,94 para o catalisador $\text{Pt}_3\text{Nb}_1/\text{C}$ e 0,81 para o $\text{Pt}_3\text{Nb}_1/\text{GO}$ (ver a Tabela 15).

Tabela 15. Razões I_f/I_b para os catalisadores na reação de oxidação de metanol (MOR).

Catalisadores	I_f (mA)	I_b (mA)	I_f/I_b
$\text{Pt}_3\text{Nb}_1/\text{C}$	34,8	36,7	0,94
$\text{Pt}_3\text{Nb}_1/\text{GO}$	30,6	37,7	0,81

Essa razão é amplamente utilizada como parâmetro qualitativo para avaliar a tolerância ao envenenamento por CO em reações de oxidação de álcoois. Valores mais elevados de I_f/I_b indicam menor intensidade do pico reverso (I_b), o que está relacionado a uma menor cobertura da superfície catalítica por espécies de CO adsorvido

e, portanto, a uma maior eficiência na oxidação direta do metanol (LI; HUANG, 2012). Nesse contexto, o catalisador $\text{Pt}_3\text{Nb}_1/\text{C}$ apresenta desempenho electrocatalítico superior em comparação ao $\text{Pt}_3\text{Nb}_1/\text{GO}$.

6.2.3.2 Reação de Oxidação do Etanol (EOR)

Com o intuito de avaliar os efeitos estruturais e electroquímicos da adição de nióbio (Nb) e óxido de grafeno (GO), o catalisador comercial Pt/C foi utilizado como referência nas análises de voltametria cíclica (VC), permitindo a comparação direta com os materiais desenvolvidos: $\text{Pt}_3\text{Nb}_1/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{Nb}_1/\text{GO}$. A Figura 35 apresenta as curvas de VC obtidas para os catalisadores, em meio ácido contendo etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Os estudos comparativos dos perfis evidenciam o impacto da dopagem com nióbio e do tipo de suporte na atividade electrocatalítica para a reação de oxidação do etanol (EOR).

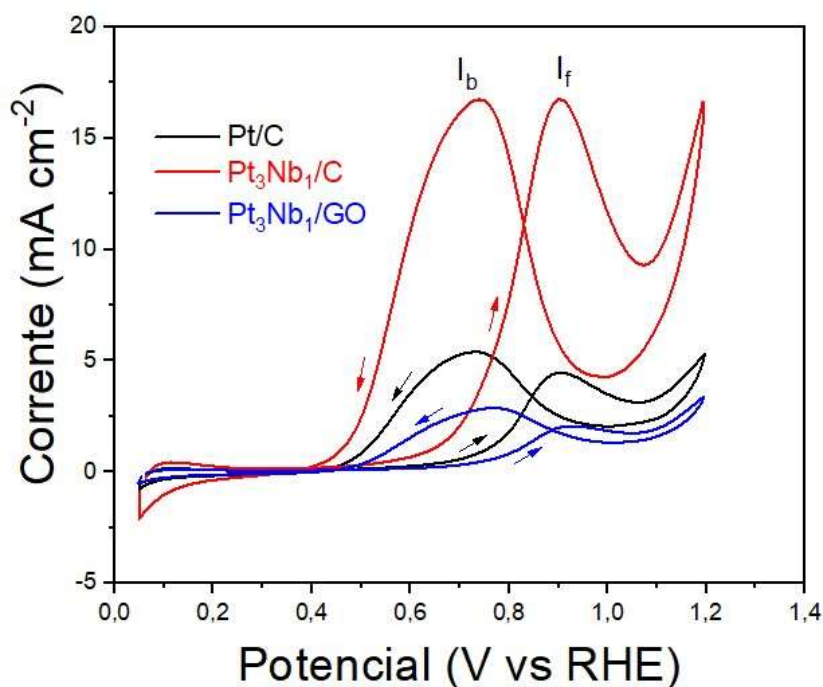


Figura 35. Voltamogramas cíclicos (área do catalisador) na presença de etanol para os electrocatalisadores Pt/C; $\text{Pt}_3\text{Nb}_1/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{Nb}_1/\text{GO}$ a 20 mV s^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

O catalisador comercial Pt/C exibe dois picos anódicos principais, situados aproximadamente em 0,72 V e 0,89 V *vs.* RHE, que são atribuídos, respectivamente, à oxidação parcial do etanol e à oxidação de intermediários, como CO_{ads}. A densidade de corrente anódica relativamente baixa (~5 mA cm⁻²) reflete o envenenamento da superfície de platina por espécies intermediárias, característica frequentemente observada para esse tipo de material (AKHAIRI; KAMARUDIN, 2016).

Pt₃Nb₁/C, promoveu um aumento expressivo na densidade de corrente de pico (aproximadamente de 17 mA cm⁻²), além de um deslocamento do potencial de início da oxidação (E_{onset}) para valores mais negativos (~0,42 V *vs.* RHE). Esse comportamento pode ser atribuído a dois fatores principais: (i) modificação eletrônica da platina, induzida pela presença de Nb, a qual resulta na diminuição da energia de ligação entre Pt e CO, facilitando sua remoção (ROCHA *et al.*, 2013); e (ii) formação de espécies oxifílicas na superfície catalítica, como NbO_x, que favorecem a geração de grupos (OH*) a potenciais menos positivos, os quais participam da oxidação de intermediários adsorvidos (XU *et al.*, 2017).

Além disso, o segundo pico anódico na curva do Pt₃Nb₁/C é intenso e bem definido, indicando maior capacidade de regeneração da superfície catalítica na varredura reversa. Essa característica é desejável em sistemas operacionais de células a combustível, pois está relacionada à estabilidade eletroquímica do material frente à acumulação de espécies bloqueadoras.

Em contrapartida, o catalisador Pt₃Nb₁/GO mostra menor atividade em comparação ao Pt/C e Pt₃Nb₁/C. A presença do óxido de grafeno como suporte pode contribuir com aumento da área superficial eletroativa e melhor distribuição das nanopartículas metálicas (SREJIĆ *et al.*, 2024), além de características eletrônicas favoráveis ao transporte de carga. No entanto, a alta densidade de grupos oxigenados no

GO e seu estado parcial de redução podem comprometer a condutividade elétrica do suporte, além de promover interações Pt–O–C que limitam a atividade catalítica (AKHTER, *et al.*, 2024).

A Tabela 16 apresenta os valores de corrente anódica direta (I_f), corrente reversa (I_b) e a razão I_f/I_b obtidos por voltametria cíclica em solução de etanol 0.5 mol L⁻¹ para os catalisadores Pt/C, Pt₃Nb₁/C e Pt₃Nb₁/GO. Esses parâmetros são amplamente utilizados para avaliar a atividade catalítica e a tolerância ao envenenamento por espécies intermediárias, como CO_{ads} (LUBNA *et al.*, 2021).

Tabela 16. Razões I_f/I_b para os catalisadores na reação de oxidação de etanol (EOR).

Catalisadores	I_f (mA)	I_b (mA)	I_f/I_b
Pt/C	4,46	5,39	0,82
Pt ₃ Nb ₁ /C	16,70	16,70	1,00
Pt ₃ Nb ₁ /GO	2,05	2,87	0,71

O catalisador Pt₃Nb₁/C apresentou o melhor desempenho eletrocatalítico entre os materiais avaliados, com corrente direta de 16,70 mA e razão I_f/I_b igual a 1,00. A ausência de diferença entre os picos direto e reverso indica baixa cobertura da superfície por espécies envenenadoras. Em contrapartida, o catalisador comercial Pt/C apresentou correntes mais baixas ($I_f = 4,46$ mA; $I_b = 5,39$ mA), com razão I_f/I_b de 0,82, o que reflete uma atividade catalítica inferior e maior susceptibilidade ao envenenamento da superfície por intermediários adsorvidos.

O catalisador Pt₃Nb₁/GO, por sua vez, exibiu os menores valores de corrente ($I_f = 2,05$ mA; $I_b = 2,87$ mA) e a menor razão I_f/I_b (0,71), sua interação com as

espécies metálicas pode ter restringido a exposição dos sítios ativos ou promovido efeitos eletrônicos desfavoráveis sob as condições operacionais utilizadas.

De forma geral, os resultados indicam que a dopagem com Nb é mais eficaz para o aumento da atividade catalítica do que a simples substituição do suporte de carbono por GO. A combinação sinérgica entre modificação eletrônica da Pt e a geração de sítios ativos oxifílicos torna o $\text{Pt}_3\text{Nb}_1/\text{C}$ o material mais promissor entre os investigados, especialmente para aplicações em ânodos de célula a combustível de etanol direto.

7 CONCLUSÕES FINAIS

A presente tese explorou de forma sistemática o desenvolvimento, caracterização e desempenho eletrocatalítico de sistemas baseados em Pt dopados com nióbio (Nb), com ênfase na influência de diferentes variáveis sintéticas e estruturais, como a dopagem metálica e a natureza do suporte na oxidação eletroquímica de álcoois, especialmente metanol e etanol. A abordagem adotada distribuiu-se em três capítulos interdependentes, cuja integração oferece uma compreensão mais abrangente das estratégias possíveis para otimização de eletrocatalisadores para aplicações em células a combustível de álcool direto.

No Capítulo 1, investigou-se a dopagem de Pt com Nb em catalisadores suportados em carbono Vulcan. A síntese via redução química utilizando NaBH_4 revelou-se eficaz na obtenção de eletrocatalisadores com boas propriedades morfológicas e eletrônicas. A presença de Nb, majoritariamente em forma de óxidos, resultou em significativa modificação da estrutura eletrônica da Pt, promovendo maior tolerância ao envenenamento por CO e melhor desempenho catalítico na oxidação de metanol (MOR). A maior área eletroquimicamente ativa, o menor potencial de início da reação e a maior

densidade de corrente observadas para o $\text{Pt}_3\text{Nb}_1/\text{C}$ em comparação ao Pt/C comercial reforçam o papel do Nb como elemento funcional na construção de eletrocatalisadores mais eficientes e duráveis.

O Capítulo 2 abordou a produção de óxido de grafeno (GO) por esfoliação eletroquímica de grafite oriundo de pilhas descartadas, com ênfase no efeito do tipo de eletrólito ácido utilizado. Os resultados demonstraram que o eletrólito exerce papel fundamental nas características estruturais e químicas do GO obtido. Dentre os ácidos testados, o HNO_3 proporcionou a melhor qualidade do GO, com elevado grau de oxidação e maior espaçamento interplanar, fatores relevantes para sua aplicação como suporte catalítico. Essa abordagem, além de sustentável e de baixo custo, contribui para o reaproveitamento de resíduos eletroquímicos, alinhando-se aos princípios da economia circular e da química verde.

Por fim, o Capítulo 3 tratou da aplicação do GO obtido no Capítulo 2 como suporte alternativo aos catalisadores Pt_3Nb_1 . A introdução do GO permitiu a análise dos efeitos morfológicos e eletrônicos sobre o desempenho dos catalisadores na oxidação de metanol e etanol. Embora a substituição do suporte de carbono convencional por GO tenha promovido alterações estruturais relevantes e melhorias moderadas na dispersão de nanopartículas, os resultados indicam que a dopagem com Nb exerce maior influência sobre a atividade catalítica.

Em síntese, os resultados obtidos nesta tese demonstram que a dopagem com Nb é uma via eficaz para aprimorar a atividade eletrocatalítica de materiais à base de Pt, e que o suporte com GO, embora não substitua completamente o papel da modificação eletrônica promovida pelo Nb, oferece vantagens estruturais e ambientais significativas. A integração das abordagens propostas nestes três capítulos aponta para o desenvolvimento de eletrocatalisadores mais eficientes, sustentáveis e economicamente

viáveis, com aplicações promissoras em dispositivos de conversão direta de energia, como as células a combustível de álcool direto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AAKKO-SAKSA, P. T. *et al.* Liquid organic hydrogen carriers for transportation and storing of renewable energy: review and discussion. **Journal of Power Sources**, v. 385, p. 85-95, 2018.

AKHAIRI, M. A. F.; KAMARUDIN, S. K. Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): an overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 4214-4228, 2016.

AKHTER, R.; HUSSAIN, S.; MAKTEDAR, S. Advanced graphene-based (photo & electro) catalysts for sustainable & clean energy technologies. **New Journal of Chemistry**, v. 48, p. 437-505, 2024.

ALABI, A. S. *et al.* Materials for electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cell: a brief review. **Frontiers in Energy Research**, v. 11, n. 1091105, 2023.

ALI, I. *et al.* Removal of hazardous organics from water using graphene oxide-based materials. **Environment International**, v. 127, p. 160, 2019.

AMBROSI, A. *et al.* Electrochemistry of graphene-based materials. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 7150, 2014.

ANTOLINI, E. Structural parameters of supported fuel cell catalysts: the effect of particle size, inter-particle distance and metal loading on catalytic activity and fuel cell performance. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 298-313, 2015.

BAE, S. *et al.* Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. **Nature Nanotechnology**, London, v. 5, n. 8, p. 574-578, 2010.

BASIRUN, W. J. *et al.* A Review of Electrochemical Reduction of Sodium Metaborate. **Energies**, v. 16, p. 15, 2023. <https://doi.org/10.3390/en16010015>.

BECERRIL, H. A. *et al.* Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. **ACS Nano**, v. 2, p. 463, 2008.

BLACK-ARAUJO, K. *et al.* Investigating the kinetics of small alcohol oxidation reactions using platinum supported on a doped niobium suboxide support. **Electrochemical Science Advances**, v. 4, n. e202300030, 2024.

BRODER, T. L. *et al.* Electrochemical reduction of graphene oxide in ionic liquids. **New Journal of Chemistry**, v. 31, p. 966, 2007.

CAMARGOS, J. S. F.; SEMMER, A. de O.; SILVA, S. N. da. Características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno e as principais rotas para síntese. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 8, p. 1118–1130, 2017.

CANÇADO, L. G. *et al.* Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. **Nano Letters**, v. 11, p. 3190, 2011.

CAO, Y. *et al.* Effect of oxygen-containing functional groups on graphene oxide. **Materials Science**, v. 57, p. 1234, 2022.

CHARDE, R. P.; DEVENER, B. V.; NIGRA, M. M. Surfactant- and Ligand-Free Synthesis of Platinum Nanoparticles in Aqueous Solution for Catalytic Applications. **Catalysts**, v. 13, p. 246, 2023.

CHEN, M.-X. *et al.* Ordering degree-dependent activity of Pt₃M (M = Fe, Mn) intermetallic nanoparticles for electrocatalytic methanol oxidation. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 13, n. 16, p. 3690–3696, 2022.

CHEN, Y. *et al.* Direct alcohol fuel cells: toward the power densities of hydrogen-fed proton exchange membrane fuel cells. **ChemSusChem**, v. 8, p. 524–533, 2015.

CHEN, Y. *et al.* Pt₃Cu alloy anchored on nanoporous WO₃ with high activity and stability in methanol oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 50, p. 1441–1449, 2024.

CHOI, M.-J. *et al.* Reevaluation of XPS Pt 4f peak fitting: Ti 3s plasmon peak interference and Pt metallic peak asymmetry in Pt@TiO₂ system. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 42, n. 063209, 2024.

CHOI, J. *et al.* Recent advances in 2D structured materials with defect-exploiting design strategies for electrocatalysis of nitrate to ammonia. **Energy Materials**, v. 4, n. 400020, 2024.

CHUN, H. J. *et al.* A synthesis of CO-tolerant Nb₂O₅-promoted Pt/C catalyst for direct methanol fuel cell: its physical and electrochemical characterization. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 6399–6408, 2010.

CHUNG, D. Y.; LEE, K.-J.; SUNG, Y.-E. Methanol electro-oxidation on the Pt surface: revisiting the cyclic voltammetry interpretation. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, p. 9028–9035, 2016.

CUI, C. H.; LI, H. H.; YU, S. H. Large scale restructuring of porous Pt-Ni nanoparticle tubes for methanol oxidation: a highly reactive, stable, and restorable fuel cell catalyst. **Chemical Science**, v. 2, p. 1357-1365, 2011.

COSTA, M. C. **Graphene and its derivatives: study of surface properties and transfer processes for polymeric substrates**. 2017. 102 f. Dissertação (Mestrado) – University Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2017.

COUTANCEAU, C.; BARANTON, S. Electrochemical conversion of alcohols for hydrogen production: a short overview. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment**, v. 5, p. 388–400, 2016.

ÇÖGENLI, M. S.; YURTCAN, A. B. Catalytic activity, stability and impedance behavior of PtRu/C, PtPd/C and PtSn/C bimetallic catalysts toward methanol and formic acid oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 10698–10709, 2018.

DAI, Y. *et al.* Graphene sheets manipulated the thermal stability of ultrasmall Pt nanoparticles supported on porous Fe₂O₃ nanocrystals against sintering. **RSC Advances**, v. 7, p. 16379–16386, 2017.

DREYER, D. R. *et al.* The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 228, 2010.

DU, P.; GAO, Y.; WU, P.; CAI, C. Exploring the methanol decomposition mechanism on the Pt₃Ni(100) surface: a periodic density functional theory study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 19, p. 13394–13402, 2018.

DUBALE, A. A. *et al.* Electrochemical behavior of transition metal sulfides and their application in water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p. 18383, 2014.

EDA, G.; FANCHINI, G.; CHHOWALLA, M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide. **Nature Nanotechnology**, v. 3, p. 270, 2008.

EDA, G.; CHHOWALLA, M. Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics. **Advanced Materials**, v. 22, p. 2392–2415, 2010.

FARZANEH, A. *et al.* Insights on the superior performance of nanostructured nitrogen-doped reduced graphene oxide in comparison with commercial Pt/C as cathode electrocatalyst layer of passive direct methanol fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 299, p. 241-249, 2019.

FINLAYSON-PITTS, B. J. *et al.* The interaction of ozone with graphite and amorphous carbon surfaces. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, p. 223, 2003.

FOUCHER, A. C.; STACH, E. A. Identifying dynamic restructuring effects in nanocatalysts by combining in situ scanning transmission electron microscopy and in situ X-ray absorption spectroscopy: a review. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 428, n. 114417, 2024.

FERRARI, A. C. et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. **Physical Review Letters**, v. 97, p. 187401, 2006.

GAMBOA, S. A. *et al.* Structural and surface analysis of Pt-based catalysts supported on modified carbons. **Applied Surface Science**, v. 427, p. 930–940, 2018.

GAMICA, D. J. F. **Synthesis and characterization of graphene by catalytic CVD in Ni and Cu thin films**. 2017. 87 f. Dissertação (Mestrado) – University of São Paulo, São Paulo, 2017.

GANGULY, A. *et al.* Probing the thermal deoxygenation of graphene oxide using high-resolution in situ X-ray-based spectroscopies. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 17009, 2011.

GAO, W. *et al.* New insights into the structure and reduction of graphite oxide. **Nature Chemistry**, v. 1, p. 403, 2009.

GAO, Y. *et al.* Selectively growing a highly active interface of mixed Nb–Rh oxide/2D carbon for electrocatalytic hydrogen production. **Advanced Science**, v. 9, n. 2104706, 2022.

GHOSH, A.; BASU, S.; VERMA, A. Graphene and functionalized graphene supported platinum catalyst for PEMFC. **Fuel Cells**, v. 13, n. 3, p. 355–363, 2013.

GHOSHAL, S. *et al.* Tuning Nb–Pt interactions to facilitate fuel cell electrocatalysis. **ACS Catalysis**, v. 7, p. 4936–4946, 2017.

GRAF, D. *et al.* Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer graphene. **Nano Letters**, v. 7, p. 238, 2007.

GONG, Y. *et al.* Surface chemistry and application of reduced graphene oxide. **Applied Surface Science**, v. 397, p. 213, 2017.

GUEX, L. G. *et al.* Experimental review and analysis of reduced graphene oxide for energy storage and conductive applications. **Nanoscale**, v. 9, p. 9562, 2017.

HADLEY, A. M. K.; GAUTAM, S.; GATES, B. D. Niobium oxide coatings on nanostructured platinum electrocatalysts: benefits and limitations. **RSC Applied Interfaces**, v. 1, p. 1334–1347, 2024.

HE, K. *et al.* Method for determining crystal grain size by X-ray diffraction. **Crystal Research and Technology**, v. 53, n. 1700157, 2018.

HU, L. *et al.* Reduced graphene oxide as a support for electrocatalysts. **Nano Energy**, v. 34, p. 515, 2017.

HU, X.; ZHANG, R.; JIANG, Z. Depositing the PtNi nanoparticles on niobium oxide to enhance the activity and CO-tolerance for alkaline methanol electrooxidation. **Chinese Journal of Structural Chemistry**, v. 42, n. 100157, 2023.

HU, X. *et al.* Strengthening the activity and CO tolerance with bi-component PtNi/NbN–C catalyst for methanol alkaline electrooxidation. **Electrochimica Acta**, v. 507, n. 145092, 2024.

HUANG, X. *et al.* Graphene-based composites for electrochemical energy storage. **Nanotechnology**, v. 26, p. 105602, 2015.

HUANG, L. L. *et al.* Deep oxidation of propane over PtIr/TiO₂ bimetallic catalysts: mechanistic investigation of promoting roles of Ir species. **Applied Surface Science**, v. 638, p. 158149, 2023.

IODACHE, M. *et al.* Noble metals functionalized on graphene oxide obtained by different methods—New catalytic materials. **Nanomaterials**, v. 13, p. 783, 2023.

JUSTIN, P.; CHARAN, P. H. K.; RAO, G. R. High performance Pt–Nb₂O₅/C electrocatalysts for methanol electrooxidation in acidic media. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, p. 510–515, 2010.

JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Borohydride oxidation over Pt/C, Au/C and AuPt/C thin-film electrodes studied by rotating disk electrode and differential electrochemical mass spectrometry flow cell measurements. **Electrochimica Acta**, v. 513, p. 145608, 2025.

KANG, J. H. *et al.* Large-scale synthesis of defect-free reduced graphene oxide. **Chemistry of Materials**, v. 28, p. 756, 2016.

KANIYOOR, A. *et al.* Graphene synthesis via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 17660, 2011.

KARCZMARSKA, A. *et al.* Carbon-supported noble-metal nanoparticles for catalytic applications: A review. **Crystals**, v. 12, p. 584, 2022.

KIGOZI, M. *et al.* Production and characterization of electrochemically exfoliated graphene oxide. **Results in Materials**, v. 5, p. 100078, 2020.

KIM, H.; ABDALA, A. A.; MACOSKO, C. W. Graphene/polymer nanocomposites. **Macromolecules**, Washington, v. 43, n. 16, p. 6515–6530, 2010.

KUMAR, R. *et al.* Graphene-based materials for energy applications. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 78, p. 100786, 2019.

KUMAR, R. *et al.* Recent progress in the synthesis of graphene and derived materials for next generation electrodes of high-performance lithium ion batteries. **Progress in Energy and Combustion Science**, Amsterdam, v. 78, p. 1–56, 2019.

LANDGRAF, F. J. G. **O polêmico nióbio: da mina ao mercado. Pesquisa FAPESP**, n. 277, p. 65–69, 2019. Disponível em: https://revistapesquisa.fapesp.br/wp-content/uploads/2019/03/064-069_Ni%C3%B3bio_277.pdf. Acesso em: jul. 2025.

LEE, C. *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. science, **American Association for the Advancement of Science**, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2008.

LEE, X. J. *et al.* Review on graphene and its derivatives: synthesis methods and potential industrial implementation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Taiwan, v. 98, p. 163–180, 2019.

LI, Y. J.; HUANG, Y. Low-temperature, seed-mediated synthesis of monodispersed hyperbranched PtRu nanoparticles and their electrocatalytic activity in methanol oxidation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 12461–12464, 2012.

LI, X. *et al.* The activation of oxygen species on the Pt/CeO₂ catalyst by H₂ for NO oxidation. **Catalysts**, v. 14, n. 778, 2024.

LIU, Z. L. *et al.* Microwave heated polyol synthesis of carbon-supported PtSn nanoparticles for methanol electrooxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 8, p. 83–90, 2006.

LIU, F. *et al.* Review on graphene and its derivatives for energy applications. **Carbon Energy**, v. 1, p. 14, 2019.

LIU, F. *et al.* Synthesis of graphene materials by electrochemical exfoliation: Recent progress and future potential. **Carbon Energy**, 1(2), 173-199. 2019.

LU, J. *et al.* One-step synthesis of functionalized graphene by hydrothermal exfoliation. **ACS Nano**, v. 3, p. 2367, 2009.

LUBNA, Y.; TAYYABA, N.; NASEEM, I. A comprehensive and critical review of the recent progress in electrocatalysts for the ethanol oxidation reaction. **RSC Advances**, v. 11, p. 16768, 2021.

MA, J.; SAHAI, Y. Chitosan biopolymer for fuel cell applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, n. 4, p. 1184-1190, 2013.

MALAS, A. *et al.* Influence of filler dispersion on the electrical conductivity of polymer composites. **Polymers**, v. 9, p. 613, 2017.

MARCANO, D. C. *et al.* Improved synthesis of graphene oxide. **ACS Nano**, v. 4, p. 4806, 2010.

MAREFATI, M.; MEHRPOOYA, M.; MOUSAVI, S. A. Introducing an integrated SOFC, linear Fresnel solar field, Stirling engine and steam turbine combined cooling, heating and power process. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, p. 7572-7583, 2019.

MARQUES, P. *et al.* Selective CO oxidation in the presence of H₂ over Pt and Pt-Sn catalysts supported on niobia. **Journal of Power Sources**, v. 158, p. 504–508, 2006.

MOM, R. *et al.* The oxidation of platinum under wet conditions observed by electrochemical X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, p. 6537–6544, 2019.

MOON, I. K. *et al.* Reduced graphene oxide by chemical graphitization. **Nature Communications**, v. 1, p. 73, 2010.

MOWRY, M. *et al.* Simultaneous exfoliation and reduction of graphite oxide. **RSC Advances**, v. 3, p. 21763, 2013.

MU, K. *et al.* Comparison of single-cell testing, short-stack testing and mathematical modeling methods for a direct methanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, p. 1-11, 2020.

MUNUERA, J. M. *et al.* Electrochemical synthesis of graphene oxide and its application in composite materials. **Carbon**, v. 115, p. 625, 2017.

MURUGESAN, K. *et al.* Monodisperse nickel-nanoparticles for stereo- and chemoselective hydrogenation of alkynes to alkenes. **Journal of Catalysis**, v. 373, p. 109-118, 2019.

OLIVEIRA, J. P. J. de. *et al.* Methanol, ethanol, and glycerol oxidation by graphite-epoxy composite electrodes with graphene-anchored nickel oxyhydroxide nanoparticles. **Proceedings**, v. 42, n. 1, p. 5, 2020.

ORILALL, M. C. *et al.* One-pot synthesis of platinum-based nanoparticles incorporated into mesoporous niobium oxide-carbon composites for fuel cell electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, p. 9389–9395, 2009.

ORLITA, M.; POTEMSKI, M. Dirac electronic states in graphene systems: optical spectroscopy studies. **Semiconductor Science and Technology**, IOP Publishing, v. 25, n. 6, p. 063001, 2010.

OUBRAHAM, A. *et al.* Platinum-functionalized graphene oxide: one-pot synthesis and application as an electrocatalyst. **Materials**, v. 16, p. 1897, 2023.

PALMA, L. M.; ALMEIDA, T. S.; ANDRADE, A. R. Comparative study of catalyst effect on ethanol electrooxidation in alkaline medium: Pt- and Pd-based catalysts containing Sn and Ru. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 878, n. 114592, 2020.

PAPAGEORGIU, D. G. *et al.* Graphene-based materials: Past, present and future. **Composites Science and Technology**, v. 184, p. 107882, 2019.

PARVEZ, K. *et al.* Electrochemical exfoliation of graphene and its application in supercapacitors. **ACS Nano**, v. 7, p. 3598, 2013.

PARVEZ, K. *et al.* Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, p. 6083, 2014.

PATON, K. R. *et al.* Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. **Nature Materials**, London, v. 13, n. 6, p. 624–630, 2014.

PEIFFERT, C. *et al.* Solubility of B-Nb₂O₅ and the hydrolysis of niobium(V) in aqueous solution as a function of temperature and ionic strength. **Journal of Solution Chemistry**, v. 39, p. 197–218, 2010.

PENG, S. *et al.* One-step synthesis of functionalized graphene. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 58, p. 2213, 2013.

PENG, K. *et al.* Bimetallic Pt₃Mn nanowire network structures with enhanced electrocatalytic performance for methanol oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 55, p. 30455–30462, 2020.

PILAREK, B.; PELCZARSKA, A. J.; SZCZYGIEŁ, I. Characterization of niobium(V) oxide received from different sources. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 130, p. 77–83, 2017.

PUSHKAREVA, I. V. *et al.* Reduced graphene oxide-supported Pt-based catalysts for PEM fuel cells with enhanced activity and stability. **Catalysts**, v. 11, p. 256, 2021.

RAJU, M. M.; PATTANAYAK, D. K. A platinum supported reduced graphene catalyst to enhance the hydrogenation of nitro compound activity. **RSC Advances**, v. 5, p. 59541–59549, 2015.

RAMAKRISHNAN, S. *et al.* Ultrafine Pt nanoparticles stabilized by MoS₂/N-doped reduced graphene oxide as a durable electrocatalyst for alcohol oxidation and oxygen reduction reactions. **ACS Applied Materials & Interfaces**, Washington, v. 11, n. 13, p. 12632–12647, 2019.

RAMESH, P.; BHAGYALAKSHMI, S.; SAMPATH, S. A study on electrochemical behavior of graphite oxide and reduced graphite oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 274, p. 95, 2004.

RAMESH, G. V. *et al.* NbPt₃ intermetallic nanoparticles: highly stable and CO-tolerant electrocatalyst for fuel oxidation. **ChemElectroChem**, v. 1, p. 728–732, 2014.

RAMEZANIZADEH, M. *et al.* A review on the approaches applied for cooling fuel cells. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 138, p. 702–720, 2019.

RANI, R. A. *et al.* Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications. **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v. 2, p. 15683–15703, 2014.

RIZO, R. *et al.* Investigating the presence of adsorbed species on Pt steps at low potentials. **Nature Communications**, v. 13, n. 2550, 2022.

ROCHA, T. A.; IBANHI, F.; COLMATI, F. Nb as an influential element for increasing the CO tolerance of PEMFC catalysts. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 43, p. 817–827, 2013.

SAHOO, S. K. *et al.* Functionalization of graphene oxide for electrochemical applications. **Journal of Solid-State Electrochemistry**, v. 20, p. 3415, 2016.

SAHOO, M. K.; RAO, G. Ranga. Enhanced methanol electro-oxidation activity of Pt/rGO electrocatalyst promoted by NbC/Mo₂C phases. **ChemistrySelect**, v. 5, n. 13, p. 3805–3814, 2020.

SANTOS, D. S. *et al.* Influence of different morphologies on the catalytic activity of Pt–Pd nanostructures for methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 508, n. 145241, 2024.

SASAKI, K.; ZHANG, L.; ADZIC, R. R. Niobium oxide-supported platinum ultra-low amount electrocatalysts for oxygen reduction. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, p. 159–167, 2008.

SCIBIOH, M. A. *et al.* PtCeO₂/C anode catalyst for direct methanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, p. 773–782, 2008.

SEGUNDO, J. V.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2, 2016.

SETSUHARA, Y. *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy analysis of plasma–polymer interactions for development of low-damage plasma processing of soft materials. **Thin Solid Films**, v. 518, p. 6492–6495, 2010.

SINGH, P. K. *et al.* Graphene-based materials for renewable energy applications. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 6, p. 013125, 2014.

SHI, G. *et al.* Pt nanorods supported on Nb-doped ceria: a promising anode catalyst for polymer electrolyte fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 163, n. 107733, 2024.

SHIN, H.-J. *et al.* Efficient reduction of graphene oxide using alcohols. **Advanced Functional Materials**, v. 19, p. 1987, 2009.

SHINDE, D. B. *et al.* Rheological behavior of graphene-based dispersions. **Langmuir**, v. 32, p. 3552, 2016.

SMITH, A. T. *et al.* Synthesis, properties and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. **Nano Materials Science**, Beijing, v. 1, n. 1, p. 31–47, 2019.

SMITH, C. T. G. **Graphene oxide material interfaces in electronics, energy and environmental membranes**. 2016. Thesis (PhD) – University of Surrey, Guildford, United Kingdom.

SON, M. *et al.* Poly(sulfobetaine methacrylate)-enhanced anode catalyst layer for highly efficient proton exchange membrane fuel cells under low-humidity conditions. **ACS Applied Energy Materials**, v. 7, n. 2, p. 546–555, 2023.

SONG, H. C. *et al.* The effect of the oxidation states of supported oxides on catalytic activity: CO oxidation studies on Pt/cobalt oxide. **Chemical Communications**, v. 55, p. 9503–9506, 2019.

SOUZA, F. M. *et al.* Niobium increasing the electrocatalytic activity of palladium for alkaline direct ethanol fuel cell. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 858, p. 113824, 2020.

STANKOVICH, S. *et al.* Graphene-based composite materials. **Nature**, v. 442, p. 282, 2006.

STOBINSKI, L. *et al.* Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XPS and electron microscopy techniques. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 195, p. 145, 2014.

SUDHAKAR, K.; WINDERL, M.; PRIYA, S. S. Net-zero building designs in hot and humid climates: a state-of-art. **Case Studies in Thermal Engineering**, 2019.

SZABÓ, T. *et al.* Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. **Chemistry of Materials**, v. 18, p. 2740, 2006.

TAHRIRI, M. *et al.* Graphene and its derivatives: opportunities and challenges in dentistry. **Materials Science and Engineering C**, Amsterdam, v. 102, p. 1–14, 2019.

TETLOW, H. *et al.* Growth of epitaxial graphene: theory and experiment. **Physics Reports**, Amsterdam, v. 542, n. 3, p. 195–295, 2014.

TRAN, L. T. *et al.* Preparation and electrocatalytic characteristics of the Pt-based anode catalysts for ethanol oxidation in acid and alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 20563–20572, 2018.

TU, Z. *et al.* Structural and electronic properties of electrochemically exfoliated graphene. **Carbon**, v. 73, p. 252, 2014.

VEGA-PAREDES, M. *et al.* Electrochemical stability of rhodium–platinum core–shell nanoparticles: an identical location scanning transmission electron microscopy study. **ACS Nano**, v. 17, p. 16943–16951, 2023.

VINOKUROV, A.A. *et al.* Formation of Niobium Diboride Nanoparticles by the Reaction of Niobium Pentachloride with Sodium Borohydride in Ionic Melts of Alkali Metal Halides. **Russ J Gen Chem**, v. 92, p. 272–275, 2022.

VIPRYA, P.; KUMAR, D.; KOWSHIK, S. Green synthesis of graphene-based nanomaterials. **Engineering Proceedings**, v. 59, p. 84, 2023.

VOGGU, R. *et al.* Effect of charge transfer interaction of graphene with electron donor and acceptor molecules examined using Raman spectroscopy and cognate techniques. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, p. 472204, 2008.

WANG, D. *et al.* Direct electrochemical oxidation of alcohols with hydrogen evolution in continuous-flow reactor. **Nature Communications**, v. 10, p. 2796, 2019.

XIA, Z. *et al.* Synergic exfoliation of graphene with organic molecules and inorganic ions for the electrochemical production of flexible electrodes. **ChemPlusChem**, v. 79, n. 3, p. 439–446, 2014.

XU, H. *et al.* Pt islands on 3D nut-like PtAg nanocrystals for efficient formic acid oxidation electrocatalysis. **ChemSusChem**, v. 11, n. 6, p. 1056–1062, 2018.

XU, Y. *et al.* Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, p. 5856, 2008.

XU, W. *et al.* Niobium-doped titanium dioxide on a functionalized carbon supported palladium catalyst for enhanced ethanol electro-oxidation. **RSC Advances**, v. 7, n. 55, p. 34618–34623, 2017.

SREJIĆ, I. *et al.* Low-loaded Pt nanoparticles supported on electrochemically exfoliated graphene as a sustainable catalyst for electrochemical ethanol oxidation. **Sustainability**, v. 16, p. 8189, 2024.

YAO, Y. *et al.* Engineering the electronic structure of single atom Ru sites via compressive strain boosts acidic water oxidation electrocatalysis. **Nature Catalysis**, v. 2, p. 304–313, 2019.

YELLATUR, C. *et al.* Facile electrooxidation of ethanol on reduced graphene oxide supported Pt-Pd bimetallic nanocomposite surfaces in acidic media. **Nanotechnology**, v. 33, n. 24, 245402, 2022.

YI, M.; SHEN, Z. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. **Journal of Materials Chemistry A**, London, v. 3, n. 22, p. 11700–11715, 2015.

YIN, F. *et al.* Studies on the thermal behavior of graphene oxide. **Journal of Solid-State Chemistry**, v. 237, p. 57, 2016.

YU, L. *et al.* Influence of doping of niobium oxide on the catalytic activity of Pt/Al₂O₃ for CO oxidation. **Topics in Catalysis**, v. 67, p. 934–943, 2024.

YU, P. *et al.* Recent progress in the reduction of graphene oxide by chemical and green approaches. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 20, p. 329, 2015.

YU, R. *et al.* Platinum alloys for methanol oxidation electrocatalysis: reaction mechanism and rational design of catalysts with exceptional activity and stability. **Catalysts**, v. 14, p. 60, 2024.

YU, S.; YANG, H. Design principles for the synthesis of platinum–cobalt intermetallic nanoparticles for electrocatalytic applications. **Chemical Communications**, v. 59, p. 4852–4871, 2023.

YU, T. M. **Esfoliação eletroquímica do grafite de pilhas usadas para obtenção de óxido de grafeno**. 2022. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2022.

YU, X. *et al.* Promoted stability and electrocatalytic activity of PtRu electrocatalyst derived from coating by cerium oxide with high oxygen storage capacity. **Applied Surface Science**, v. 455, p. 815–820, 2018.

YUN, Y. Alcohol fuels: current status and future direction. In: YUN, Y. (ed.). **Alcohol Fuels: Current Technologies and Future Prospect**. London: **IntechOpen**, 2020.

ZENG, X. *et al.* Anthropogenic mineral generation and its potential resource supply: the case of niobium. **Science China Earth Sci**, v. 67, p. 2583–2591, 2024.

ZHAO, J.; ZENG, H.; LU, Z.-X. Pt nanowires on monolayered graphene oxide for electrocatalytic oxidation of methanol. **ACS Applied Nano Materials**, v. 5, n. 9, p. 13594–13600, 2022.

ZHANG, Y. *et al.* Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 459, n. 7248, p. 820, 2009.

ZHENG, Y. *et al.* Toward design of synergistically active carbon-based catalysts for electrocatalytic hydrogen evolution. **ACS Nano**, v. 8, p. 5290–5296, 2014.

ZHOU, Y. *et al.* Low carbon alcohol fuel electrolysis of hydrogen generation catalyzed by a novel and effective Pt–CoTe/C bifunctional catalyst system. **Green Energy & Environment**, v. 9, p. 758–770, 2024.

ZHU, Y. *et al.* Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. **Advanced Materials**, v. 22, p. 3906, 2010.

ZHU, X. *et al.* Electrochemical synthesis and characterization of graphene oxide. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 5172, 2012.