



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DOUTORADO EM QUÍMICA ASSOCIATIVO UFMA-IFMA



**Avaliação Eletrocatalítica de Nanomateriais com
Diferentes Composições: Estudo Teórico-experimental**

São Luís- Ma

2025

MARTA VENANCIA FRANÇA RODRIGUES

**Avaliação Eletrocatalítica de Nanomateriais com
Diferentes Composições: Estudo Teórico-experimental**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Associativo da Universidade Federal do Maranhão e do Instituto Federal do Maranhão, como requisito para obtenção do título de Doutora em Química.

Co-orientador: Dr. Roberto Batista de Lima

Orientador: Dr. Marco Aurélio Suller Garcia

**São Luís- MA
2025**

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

França Rodrigues, Marta Venancia.

Avaliação Eletrocatalítica de Nanomateriais com
Diferentes Composições: Estudo Teórico-experimental /
Marta Venancia França Rodrigues. - 2025.

116 p.

Coorientador(a) 1: Roberto Batista de Lima.

Orientador(a): Marco Aurélio Suller Garcia.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação Doutorado
em Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São
Luís-ma, 2025.

1. Nanopartículas. 2. Reação de Redução de Oxigênio.
3. Bimetálicos. 4. Trimetálicos. 5. Eletrooxidação de
Glicerol. I. Batista de Lima, Roberto. II. Suller
Garcia, Marco Aurélio. III. Título.

Avaliação Eletrocatalítica de Nanomateriais com Diferentes Composições: Estudo Teórico-experimental

TESE DE DOUTORADO

Aprovada em: 17/10/2025

BANCA EXAMINADORA:

Dr.^a Ana Clécia Santos de Alcântara
Departamento de Química-UFMA

Dr.^a Camila Palombo Ferraz
Departamento de Química-UFRJ

Dr. José Hilton Gomes Rangel
Departamento de Química-IFMA

Dr. Ricardo Lopes de Souza Júnior
Departamento de Química-UFRJ

Dr. Marco Aurélio Suller Garcia
Departamento de Química-UFRJ

**São Luís- MA
2025**

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Manoel da Silva Rodrigues (*in memoriam*) e Maria do Socorro França, pois, apesar de suas dificuldades com a leitura e a escrita, me deram a oportunidade de aprender a escrever e a assinar meu nome e, **agora**, como Doutora Marta Venancia França Rodrigues. Obrigada por tudo. Eu amo vocês!

**“Para que todos vejam,
saibam, considerem e
juntamente entendam que o
Senhor fez isto acontecer.”
(Isaías 41:20)**

AGRADECIMENTOS

Antes de expor os aspectos técnicos deste trabalho, quero começar pelo que há de mais importante: a gratidão. Em primeiro lugar, agradeço a **Deus**, que tornou este sonho realidade. Para mim, Sua presença é tão natural quanto respirar. Tudo o que sou e conquistei vem d'Ele. Este trabalho é a resposta física de muitas orações, e eu tenho plena certeza de que Ele ouviu cada uma delas. Obrigada, Jesus!

Quero também agradecer aos meus pais, **Manoel da Silva Rodrigues** (*in memoriam*) e **Maria do Socorro França**, por todo o cuidado, apoio e amor incondicional. Meu pai, que estudou até a 4ª série, fez tudo o que estava ao seu alcance para que tivéssemos acesso à educação. Minha mãe trabalhou incansavelmente para garantir que não faltassem nossos materiais escolares. Hoje, seus filhos são formados, e cada graduação, especialização, mestrado e doutorado, cada título e cada texto lido corretamente não são apenas conquistas nossas, mas reflexo do esforço imparável de vocês. Vocês são nossos heróis. Muito obrigada!

Agradeço também aos meus **irmãos**, que sempre acreditaram em mim. Vocês são as minhas pessoas favoritas do mundo, e compartilhar a vida com vocês me faz mais feliz. Obrigada, família!

E não poderia deixar de mencionar o apoio dos meus professores. Com todo carinho e admiração, agradeço a cada um que contribuiu para a minha formação. Em especial, ao meu orientador e amigo **Marco Aurélio Suller Garcia**, que acreditou em mim antes mesmo de me conhecer. Sua confiança e apoio foram essenciais para minha jornada. Marco, trabalhar ao seu lado é uma honra, e você me inspira a ser uma profissional e uma pessoa melhor. E, se um dia eu for orientadora, com certeza tentarei ser tão incrível quanto você é. Muito obrigada, Marco!

Ao mestre, professor e amigo **Roberto Batista de Lima**, que me adotou como aluna e sempre teve paciência para explicar os conceitos mais simples — porque Roberto é, e sempre será cultura (puro conhecimento da eletroquímica!). Espero, um dia, ser ao menos metade do professor que você é. Muito obrigada, mestre! Também agradeço o professor **Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior** (*in memoriam*), que fez história na química quântica do Maranhão. Sua partida foi precoce, mas seu legado continua vivo nos corredores da UFMA.

Ao professor **José Solla-Gullón**, o meu muito obrigada por me receber em seu laboratório e proporcionar uma valiosa experiência de aprendizado. Nada é mais precioso do que adquirir novos conhecimentos. Muito obrigada!

À **Capes**, pelo financiamento que tornou possível o doutorado-sanduíche.

Aos professores **Pablo Sebastian Fernandes e Santiago Figueroa**, que me apresentaram ao fascinante mundo da eletroquímica e das nanopartículas, minha gratidão. Vocês abriram portas que eu nem sabia que existiam. Obrigada!

E agradeço a todos os **professores do Departamento de Química da UFMA**, que lutaram incansavelmente para trazer o doutorado à nossa universidade, obrigada por me permitirem estudar em casa.

E como não falar dos amigos que tornaram essa caminhada mais leve e divertida? Obrigada por cada risada, cada conversa, cada gesto de apoio, pelos cafés, almoços, jantares e por simplesmente estarem ao meu lado. E de forma especial, agradeço ao doutor **Augusto César Azevedo Silva**, que, além de amigo&irmão, é meu professor. Sua amizade e apoio ao longo dos anos foram essenciais. Obrigada por tanto, você faz parte dessa conquista!

Aos meus companheiros&amigos de jornada **Ziel Cardoso, Elizama Ramos, Luziane Maia e Rosiane Silva**, é uma honra dividir a profissão com vocês. Obrigada por todo apoio e companheirismo. Conseguimos!

E às amigas que se tornaram irmãs — **Rayanne Silva, Ana Letícia, Luciana e Letícia Feitosa** —, meu amor, meu carinho e reconhecimento. Crescer ao lado de vocês foi um privilégio. Que nossos filhos e filhas possam viver uma amizade tão linda quanto a nossa. Obrigada por tudo!

Aos meus amigos e intercessores da família MEGAZORD, em especial **Andressa Salazar, Eduarda Matos, Sinatiele Ribeiro e Brenda Damos**, minha gratidão. Obrigada por cada oração e por nunca deixarem de interceder por mim. A Bíblia diz que é melhor serem dois do que um, pois, se um cair, o outro o levanta. E eu vivi isso. Muitas vezes precisei desse suporte, e vocês estiveram lá. Obrigada!

Agradeço ainda aos meus amigos e parceiros de laboratório, **Samuel Eduardo, Felipe dos Santos e Ingrid Reis**, pelo apoio e pela troca de conhecimento. Obrigada por tudo, pessoal! Aprendi muito com cada um de vocês. O mundo é pequeno para vocês! Vocês são incríveis!

Também agradeço aos amigos e colegas de trabalho do IEMA, em especial, a equipe da Pesquisa e Inovação, ao diretor adjunto pedagógico **Abenaias Almeida** (*in memoriam*) e ao coordenador **Alexandre Costa**, pelo apoio e incentivo nessa jornada. Trabalhar nesta instituição é uma honra. Obrigada!

A minha família postiça, **Dona Cida, Seu Estevão, Jasminne, Karol e Júnior**, muito obrigada por todo o cuidado e apoio. Vocês fazem parte disso. Amo vocês!

Também quero registrar meu agradecimento a **Magnolia Sousa Cantanhede** (*in memoriam*). Eu a conheci quando tinha cinco anos, e ela foi a primeira pessoa que vi com o título de doutora, a primeira que me disse que eu podia ser tudo o que quisesse. Apoiou meus sonhos, me deu doces, cadernos, lápis, meu primeiro computador... e, mais que tudo, me deu a educação como esperança para mudar de vida. Queria que estivesse aqui e gosto de imaginar que estaria feliz. Eu ainda vou conhecer todos os países que um dia me mostrou; já conheci alguns e, em cada um deles, lembrarei de você.

E por cada pessoa que cruzou meu caminho nesses quatro anos, sou imensamente grata. Mesmo aqueles que permaneceram por um breve período tiveram um papel importante na conclusão deste ciclo. Como bem disse Raul Seixas: “*Sonho que se sonha só é só um sonho que se sonha só, mas um sonho que se sonha junto é uma realidade.*” E hoje este sonho se tornou real graças a muitas mãos que me ajudaram. Muito obrigada a cada um que fez parte dessa jornada.

Por fim, agradeço a **toda minha família**, em especial às minhas avós **Simplicia Maria** e **Sebastiana**, e às minhas **tias**, pelo amor, incentivo e apoio incondicional. Dedico também esta tese à minha sobrinha **Emanuelly**, às **minhas futuras filhas** e a **todas as meninas e mulheres da nossa família**. Sou a primeira a ingressar na universidade, a conquistar um mestrado e, agora, um doutorado, mas não serei a última. A porta que eu abri permanecerá aberta para vocês. Que sejamos muitas, centenas e milhares... Como disse C. S. Lewis: “*Sejam boas, doces meninas, e não se esqueçam de serem as mais inteligentes que puderem*”.

Com Amor,
Dra. Marta França.
D.D.S.

APRESENTAÇÃO

A ciência desempenha um papel fundamental na busca por soluções tecnológicas que visem mitigar os impactos ambientais decorrentes da exploração de recursos naturais. Entre esses recursos, os combustíveis fósseis se destacam por serem amplamente utilizados na geração de energia, mas também são responsáveis por significativos efeitos negativos no meio ambiente, como a poluição do ar e as mudanças climáticas. A dependência desses combustíveis, embora ainda predominante na indústria e na tecnologia, levanta questões urgentes sobre a sustentabilidade e a necessidade de transição para fontes de energia mais limpas.

Nesse contexto, os recursos renováveis têm sido objeto de intenso estudo em diversas áreas da ciência, com o objetivo de aumentar sua aplicabilidade e viabilidade. No entanto, essas fontes de energia renovável enfrentam desafios, como limitações geográficas, dificuldades de armazenamento e a intermitência na geração de energia, que podem comprometer sua eficácia em atender à demanda energética crescente.

Diante desse contexto, as células a combustível surgem como uma alternativa promissora, oferecendo uma solução versátil e de baixo impacto ambiental para a geração de energia. Elas convertem diretamente a energia química em energia elétrica, apresentando a vantagem de operar com uma variedade de combustíveis, incluindo o hidrogênio, que é abundante e pode ser produzido a partir de fontes renováveis. Contudo, um dos principais obstáculos para a ampliação do uso dessas células é a dependência de catalisadores monometálicos à base de metais nobres. Esses catalisadores não apenas elevam os custos de produção, mas também limitam a aplicabilidade e a acessibilidade das células a combustível.

Diante desse cenário, o presente trabalho investiga a utilização de nanopartículas (NPs), que são materiais nanométricos, como uma alternativa viável para melhorar a eficiência da reação de redução de oxigênio (RRO) em células a combustível e da eletro-oxidação de glicerol. A pesquisa foi realizada no Laboratório de Eletroquímica da Universidade Federal do Maranhão, em colaboração com o Laboratório de Química Quântica Computacional da mesma instituição. Este estudo não apenas contribui para o avanço do conhecimento científico na área de energias limpas, mas também destaca a importância da ciência na busca por soluções inovadoras que possam transformar o setor energético, promovendo um futuro mais sustentável e reduzindo a dependência de combustíveis fósseis. A interseção entre ciência e energia é, portanto, crucial para enfrentar os desafios ambientais contemporâneos e garantir um desenvolvimento sustentável para as próximas gerações.

RESUMO

Esta tese está organizada em quatro capítulos, que abordam estratégias avançadas no estudo de NPs metálicas aplicadas à reação de redução de oxigênio (RRO) e à eletrooxidação de glicerol, com ênfase na síntese controlada de nanomateriais. O Capítulo 1 apresenta uma revisão bibliográfica detalhada sobre os aspectos teóricos da RRO, estratégias de síntese de NPs metálicas e a utilização dessas NPs em células a combustível. Foram discutidos os mecanismos de reação, a importância da composição e da morfologia das NPs na atividade eletrocatalítica e os desafios atuais para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e duráveis. Essa revisão fornece o embasamento conceitual necessário para os estudos experimentais subsequentes. Já o Capítulo 2 descreve a metodologia experimental utilizada ao longo deste trabalho, dividido em três partes: NPs bimetálicas de platina e molibdênio aplicadas à RRO; NPs trimetálicas formadas por platina, ródio e estanho aplicadas à mesma reação; e a caracterização físico-química desses materiais, análises eletroquímicas e teóricas. Os procedimentos de síntese foram otimizados para controle preciso da composição, tamanho e dispersão das NPs, permitindo investigar a influência desses parâmetros na eficiência catalítica. E o Capítulo 3 reúne trabalhos complementares envolvendo NPs de platina e ródio aplicadas à eletrooxidação de glicerol e à síntese controlada de platina. Os estudos demonstraram como pequenas alterações na composição e na morfologia das NPs podem impactar significativamente a atividade eletrocatalítica, fornecendo *insights* importantes para o desenvolvimento de novos catalisadores. E por fim, o Capítulo 4 apresenta as conclusões gerais da tese, destacando os benefícios do uso de NPs metálicas na RRO, incluindo maior eficiência de transferência eletrônica e estabilidade em condições operacionais. Os resultados indicam que o controle preciso da composição e morfologia das NPs é fundamental para otimizar seu desempenho eletrocatalítico, abrindo perspectivas promissoras para o desenvolvimento de tecnologias limpas e sustentáveis de geração de energia.

Palavras-Chave: Nanopartículas; Reação de Redução de Oxigênio; Bimetálicos; Trimetálicos; Eletrooxidação de Glicerol.

ABSTRACT

This thesis is organized into four chapters, which address advanced strategies in the study of metallic nanoparticles (NPs) applied to the oxygen reduction reaction (ORR) and the electrooxidation of glycerol, with emphasis on the controlled synthesis of nanomaterials. Chapter 1 presents a detailed literature review on the theoretical aspects of the ORR, synthesis strategies for metallic NPs, and the use of these NPs in fuel cells. The reaction mechanisms, as well as the influence of NP composition and morphology on electrocatalytic activity, are discussed, along with the current challenges in developing more efficient and durable catalysts. This review provides the conceptual foundation necessary for the subsequent experimental studies. Chapter 2 describes the experimental methodology employed throughout this work, divided into three parts: bimetallic platinum–molybdenum NPs applied to the ORR; trimetallic NPs composed of platinum, rhodium, and tin applied to the same reaction; and the physicochemical characterization of materials, along with electrochemical and theoretical analyses. The synthesis procedures were optimized to achieve precise control over NP composition, size, and dispersion, enabling the investigation of how these parameters influence catalytic efficiency. Chapter 3 comprises complementary studies involving platinum and rhodium NPs applied to electrooxidation and the controlled synthesis of platinum. The results demonstrate how subtle variations in NP composition and morphology can significantly affect electrocatalytic activity, providing valuable insights for the development of new catalysts. Finally, Chapter 4 presents the general conclusions of the thesis, highlighting the benefits of using metallic NPs in the ORR, including enhanced electron-transfer efficiency and improved stability under operational conditions. The findings indicate that precise control over NP composition and morphology is essential to optimize their electrocatalytic performance, opening promising perspectives for the development of clean and sustainable energy-generation technologies.

Keywords: Nanoparticles; Oxygen Reduction Reaction; Bimetallics; Trimetallics; Electrooxidation of Glycerol.

LISTA DE ABREVIACÕES

- **AFC** – Célula a Combustível Alcalina (*Alkaline Fuel Cell*)
- **CIFS** – Fichas Cristalográficas (*Crystallographic Information File*)
- **DAFC** – Célula a Combustível de Álcool Direto (*Direct Alcohol Fuel Cell*)
- **DFT** – Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory*)
- **DFTB** – Modelo de Ligações Fortes com Funcional da Densidade (*Density Functional Tight Binding*)
- **DRX** – Difração de Raios X (*X-ray Diffraction*)
- **EDX** – Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*)
- **GCE** – Eletrodo de Carbono (*Glassy Carbon Electrode / Carbon Electrode*)
- **ICP-OES** – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*)
- **IEMA** – Instituto de Energia e Meio Ambiente
- **KL** – Equação de Koutecký–Levich (*Koutecký–Levich*)
- **LCAO** – Combinação Linear de Orbitais Atômicos (*Linear Combination of Atomic Orbitals*)
- **NPs** – Nanopartículas (*Nanoparticles*)
- **PEMFC** – Célula a Combustível de Membrana de Troca de Prótons (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*)
- **RDE** – Eletrodo Disco Rotatório (*Rotating Disk Electrode*)
- **RHE** – Eletrodo Reversível de Hidrogênio (*Reversible Hydrogen Electrode*)
- **RRO** – Reação de Redução de Oxigênio (*Oxygen Reduction Reaction*)
- **SOFC** – Célula a Combustível de Óxido Sólido (*Solid Oxide Fuel Cell*)
- **TB** – Modelo de Ligações Fortes (*Tight-Binding*)
- **TEM** – Microscopia Eletrônica de Transmissão (*Transmission Electron Microscopy*)
- **XPS** – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Célula a combustível	28
Figura 2: Modelos de adsorção do O ₂ na superfície do catalisador	33
Figura 3: Curva típica da RRO em eletrodo rotatório.....	34
Figura 4: Orientação das faces cristalinas da Platina	36
Figura 5: Métodos de síntese de NPs	38
Figura 6: Resumo de síntese das NPs Pt _x Mo _y /C.....	46
Figura 7: Resumo da preparação do eletrodo de trabalho.....	46
Figura 8: Comparação de escala e tamanho entre os métodos computacionais.....	48
Figura 9: Imagens de ampliação inferior (primeira linha horizontal) e superior (segunda linha vertical) dos eletrocatalisadores A, D) Pt ₉₀ Mo ₁₀ /C, B, E) Pt ₈₀ Mo ₂₀ /C e C, F) Pt ₇₀ Mo ₃₀ /C.	51
Figura 10: A) Imagem de baixa ampliação (O círculo vermelho mostra a agregação de alguns NPs de Pt _x Mo _y /C) e B) Plano cristalino [111] FCC da Pt no eletrocatalisador Pt ₉₀ Mo ₁₀ /C. C) Pesquisa XPS dos eletrocatalisadores e sua D) região Pt 4f.....	52
Figura 11: Espectros de oxigênio XPS de alta resolução dos eletrocatalisadores A) Pt ₉₀ Mo ₁₀ /C, B) Pt ₈₀ Mo ₂₀ /C e C) Pt ₇₀ Mo ₃₀ /C.	54
Figura 12: Voltametria Cíclica das amostras: (a) Pt/C e (b) Pt ₉₀ Mo ₁₀ /C, Pt ₈₀ Mo ₂₀ /C e Pt ₇₀ Mo ₃₀ /C em 0,1 M KOH a 50mVs ⁻¹	56
Figura 13: Curva de polarização da RRO nas NPs Pt _x Mo _y /C.....	57
Figura 14: RRO em diferentes velocidades de varredura e curva de KL nas proporções Pt ₉₀ Mo ₁₀ /C; Pt ₈₀ Mo ₂₀ /C e Pt ₇₀ Mo ₃₀ /C.	59
Figura 15: Estruturas teóricas das NPs Pt _x Mo _y /C nas diferentes proporções de Pt e Mo, obtidas por cálculos baseados no método DFTB.	60
Figura 16: Representação das regiões onde ocorreu a RRO nas NPs (região com átomos de Mo na superfície e região rica em átomos de Pt).	60
Figura 17: Mecanismo da RRO nas NPs Pt ₉₀ Mo ₁₀ /C, Pt ₈₀ Mo ₂₀ /C e Pt ₇₀ Mo ₃₀ /C em uma região rica em átomos de Pt.....	62
Figura 18: Mecanismo reacional para a NPs Pt ₈₀ Mo ₂₀ /C em uma superfície rica em Pt via direta.	63
Figura 19: Mecanismo da RRO nas NPs Pt ₉₀ Mo ₁₀ /C, Pt ₈₀ Mo ₂₀ /C e P ₇₀ Mo ₃₀ /C em uma região com átomos de Mo na superfície.....	63
Figura 20: Mecanismo da RRO na proporção Pt ₈₀ Mo ₂₀ /C em uma região que contém átomos de Mo na superfície	64
Figura 21: Resumo de síntese das NPs Pt _x RhySnz/C.....	68

Figura 22: Resumo da preparação do eletrodo de trabalho	69
Figura 23: Cálculo da área ativa das NPs trimetálicas	70
Figura 24: Difrátogramas de raios-x das Nps Pt/C , Pt ₉₀ Rh ₅ Sn ₅ /C , Pt ₈₀ Rh ₁₀ Sn ₁₀ /C e Pt ₈₀ Rh ₅ Sn ₁₅ /C	72
Figura 25: Voltametria cíclica registrada em meio de KOH 0,1 M para as NPs suportadas PtxRhySnz/C em comparação com o catalisador Pt/C.....	74
Figura 26: RRO sobre as NPS PtxRhySnz/C e Pt/C	75
Figura 27: RRO em diferentes velocidades nas NPS trimetálicas em KOH 0,1M, 0,01v.s ⁻¹ ..	76
Figura 28: Curva de KL para o número de elétrons envolvidos da RRO nas NPS PtxRhySnz/C	77
Figura 29: Modelos Teóricos das NPs Pt ₉₀ Rh ₅ Sn ₅ /C, Pt ₈₀ Rh ₁₅ Sn ₅ /C, Pt ₈₀ Rh ₅ Sn ₁₅ /C e Pt ₈₀ Rh ₁₀ Sn ₁₀ /C, respectivamente:	78
Figura 30: Mecanismo teórico da RRO na NPs Pt ₈₀ Rh ₁₅ Sn ₅ /C	80
Figura 31: Mecanismo teórico da RRO na NPs Pt ₈₀ Rh ₅ Sn ₁₅ /C	81
Figura 32: Difrátogramas de raios-X para eletrocatalisadores de Pt e PtxRhy/C com diferentes	88
Figura 33: TEM das NPs Pt ₉₅ Rh ₅ /C (A), Pt ₉₀ Rh ₁₀ /C (B), Pt ₈₅ Rh ₁₅ /C (C) e Pt ₈₀ Rh ₂₀ /C (D) ...	89
Figura 34: HRTEM e EDS da NPs Pt ₉₅ Rh ₅ /C em alta resolução (A), com sinal do carbono (B), sinais de Pt (C) e sinais do Rh (D)	90
Figura 35: Perfil voltamétrico das NPS PtxRhy/C em KOH 0,1 M.....	90
Figura 36: Eletrooxidação do Glicerol nas NPs PtxRhy/C e Pt/C em 0,1M de KOH a 50 mV.s ⁻¹	92
Figura 37: Cronoamperíometria em 0,96V em meio alcalino KOH 0,1M.....	93
Figura 38: Otimização teórica das NPs PtxRhy/C	94
Figura 39: Modelo de síntese das NPs de Platina Cúbicas	98
Figura 40: Modelo de síntese das NPs de Platina Octaédricas	98
Figura 41: Perfil Voltamétrico da NPs Ptcúbica em solução de H ₂ SO ₄ 0,5M.....	99
Figura 42: Perfil Voltamétrico da NPs Ptoctaédricas em solução de H ₂ SO ₄ 0,5M	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Uma visão geral sobre os tipos de células a combustível	30
Tabela 02: Informações Gerais sobre os metais utilizados na síntese das NPs	42
Tabela 03: Energias de ligação e quantidades de espécies de oxigênio em eletrocatalisadores Pt_xMo_y/C	55
Tabela 04: Desempenho dos NPs Pt/C , $Pt_{90}Mo_{10}/C$, $Pt_{80}Mo_{20}/C$ e $Pt_{70}Mo_{30}/C$ para RRO.....	58
Tabela 05: Energia de ativação para as vias da RRO nas regiões rica em Pt e Mo das NPs Pt_xMo_y/C	61
Tabela 06: Proporção atômica das NPs $Pt_{90}Rh_5Sn_5/C$, $Pt_{80}Rh_{10}Sn_{10}/C$, $Pt_{80}Rh_{15}Sn_5/C$ e $Pt_{80}Rh_5Sn_5/C$	73
Tabela 07: Energias de barreira calculadas para a etapa de ativação do oxigênio na RRO, considerando as NPs $Pt_{80}Rh_{15}Sn_5/C$ e $Pt_{80}Rh_5Sn_{15}/C$	79
Tabela 08: Informações das áreas ativas das NPs Pt_xRh_y/C	91
Tabela 09: Energias de ligação e excesso calculadas para nanoligas Pt_xRh_y com conteúdo de Rh variável.....	95

SUMÁRIO

1.0.	INTRODUÇÃO.....	21
2.0.	OBJETIVOS.....	25
2.1.	Geral	26
2.2.	Específicos	26
3.0.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	27
3.1.	Células a combustível	27
3.2.	Reação de Redução de Oxigênio-RRO	31
3.3.	Platina: o padrão-ouro da RRO	34
3.3.1.	O papel de NPs na Reação de Redução do Oxigênio- Avanços, Desafios e Estratégias de Otimização.....	36
4.0.	METODOLOGIA GERAL.....	39
4.1.	Percursos Metálicos das NPS	39
5.0.	PLATINA E MOLIBDÊNIO: POTENCIAL ELETROCATALÍTICO PARA A REDUÇÃO DE OXIGÊNIO.....	43
5.1.	Introdução	44
6.0.	Metodologia	44
6.1.	Materiais e métodos.....	45
6.2.	Síntese das NPs Pt _x Mo _y /C	45
6.3.	Preparação do eletrodo	46
6.4.	Medidas eletroquímicas	47
6.5.	Construção dos modelos quânticos das NPs Pt _x Mo _y -Método DFTB.....	47
7.0.	Resultados e Discussão.....	47
7.1.	Caracterização Físico-Química das NPS.....	50
7.2.	Estudos eletroquímicos	55
7.3.	Aplicação das NPs na RRO	56
7.4.	Estudo teórico do mecanismo da Reação de Redução de Oxigênio-RRO	59
8.0.	Conclusões parciais.....	64
9.0.	NPs TRIMETÁLICAS Pt _x Rh _y Sn _z /C APLICADAS À REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO.....	66
9.1.	Introdução.....	66
10.0.	Metodologia.....	66
10.1.	Materiais e Métodos	676

10.2.	Síntese das NPs Trimetálicas.....	68
10.3.	Preparação do eletrodo	68
10.4.	Medida da área ativa do eletrodo.....	69
10.5.	Medidas eletroquímicas da RRO	70
10.6.	Caracterização físico-química das NPs	71
10.7.	Construção do Modelo Teórico do Mecanismo da RRO nas Nps-Método DFTB.....	69
11.0.	Resultados e Discussão.....	70
11.1.	Análise da Composição Química das NPs	72
11.2.	Caracterização Eletroquímica.....	73
11.3.	Aplicação das NPs na RRO..	74
11.4.	Estudo Teórico do Mecanismo da RRO nas NPs Pt _x Rh _y Sn _z /C.....	76
12.0	Conclusões parciais.....	81
13.0	DESEMPENHO ELETROCATALÍTICO DE NPS DE PT _x RH _y /C NA ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICEROL	83
13.1.	Introdução.....	83
14.0.	Metodologia.....	84
14.1.	Materiais e Métodos	85
14.2.	Síntese das NPs Pt _x Rh _y /C	85
14.3.	Preparação do eletrodo	86
14.4.	Medidas eletroquímicas	86
14.5.	Construção dos modelos quânticos das NPs Pt _x Rh _y -Método DFTB	86
15.0.	Resultados e Discussão.....	86
15.1.	Caracterização Físico-Química das NPS.....	87
15.2.	Estudos eletroquímicos	90
15.3.	Eletrooxidação de Glicerol nas NPs.....	91
15.4.	Construção do Modelos teórico das NPs Pt _x Rh _y /C	93
16.0.	Conclusões Parciais.....	95
17.0.	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NPS DE FORMA CONTROLADAS DE PLATINA.....	96
17.1.	Introdução	97
17.2.	Síntese de NPs de Platina Cúbicas	97
17.3.	Síntese de NPs de Platina ocataédricas.....	98
17.4.	Medidas Eletroquímicas das NPs.....	99

18.0.	Resultados E Discussão.....	98
19.	PERSPECTIVAS.....	100
20.	CONCLUSÕES GERAIS	102
21.0.	REFERÊNCIAS.....	104
22.0.	ANEXO 01: Súmula Curricular.....	114

INTRODUÇÃO

CAP. 01: SESSÃO 01

1.0. INTRODUÇÃO

A busca por fontes de energia limpa e renovável tornou-se urgente diante da crise energética global. Enquanto o crescimento tecnológico e industrial avança, cerca de 610 milhões de pessoas ainda viverão sem acesso à eletricidade até 2030¹, e apenas 14% da matriz energética mundial é proveniente de fonte renováveis². No Brasil, as termoeletricas (dependentes de combustíveis fósseis) emitiram 19,5 milhões de toneladas de CO₂ em 2022, agravando o cenário das mudanças climáticas³. Nesse contexto, as células a combustível surgem como uma tecnologia promissora, capazes de converter energia química em eletricidade com elevada eficiência e baixas emissões, configurando-se como uma alternativa viável para a geração de energia.

De modo geral, existem diferentes tipos de células a combustível, classificadas conforme o eletrólito utilizado, tais como: célula a combustível de eletrólito polimérico (PEMFC)⁴, célula a combustível alcalina (AFC)⁵, célula a combustível direta a álcool (DAFC)⁶ e célula a combustível de óxido sólido (SOFC)⁷. Cada uma dessas variações apresenta vantagens e desvantagens, dependendo da aplicação desejada. Entretanto, independentemente do tipo, todas operam de maneira similar, baseando-se na oxidação de um combustível no ânodo e na redução de oxigênio (RRO) no cátodo.

A RRO é um dos principais desafios para o funcionamento eficiente das células a combustível, devido à sua cinética lenta. A platina (Pt) é considerada o catalisador padrão-ouro para a RRO, mas seu uso em larga escala enfrenta três obstáculos principais, são eles: alto custo, pois esse metal pode representar até 40% do custo total de uma célula a combustível⁸, escassez (apenas 0,005 ppm na crosta terrestre) e degradação sob condições operacionais. Esse último obstáculo é muito estudado, uma vez que a Pt sofre dissolução e aglomeração, reduzindo sua atividade catalítica ao longo do tempo, o que afeta a eficiência desses dispositivos⁹.

Dessa forma, é necessário desenvolver catalisadores mais acessíveis e eficientes. Estudos recentes¹⁰⁻¹¹ destacam que as nanopartículas (NPs) de platina modificadas com metais de transição, como níquel (Ni), cobalto (Co), ferro (Fe), cobre (Cu), podem reduzir em até 80 % a quantidade de Pt necessária¹², aumentar a atividade catalítica devido a efeitos eletrônicos e geométricos que facilitam a quebra da ligação O=O¹³ e melhorar a estabilidade por meio de estruturas *core-shell* ou ligas metálicas¹⁴. Portanto, diversas pesquisas têm avançado no desenvolvimento de catalisadores não nobres, que apresentam desempenho tão eficiente quanto a platina metálica.

Diante desse cenário, uma contribuição relevante nesse campo foi apresentada¹⁵ ao analisarem o desempenho eletrocatalítico e a durabilidade de catalisadores à base de PtM/C (M = Co, Ni, Cu), sintetizados com diferentes proporções de metais não nobres e tratados termicamente em distintas condições. Os resultados indicaram que as ligas com maior teor de metal de transição (Pt₂₀M₈₀) e aquelas tratadas a altas temperaturas (950°C) apresentaram atividades específicas significativamente superior à do Pt/C comercial. Tais resultados foram atribuídos a efeitos eletrônicos e estruturais benéficos oriundos da formação de ligas e da distribuição morfológica das NPs. Entretanto, a avaliação da durabilidade revelou um declínio acentuado na atividade catalítica após 1000 ciclos de potencial, com perdas superiores a 90% dos metais não nobres por lixiviação. A estrutura superficial resultante, basicamente composta por platina remanescente, passou a se comportar de maneira semelhante ao catalisador Pt puro, tanto em termos de atividade quanto de estabilidade. Mesmo assim, entre as ligas testadas, a PtCo/C apresentou o melhor equilíbrio entre atividade inicial e resistência à degradação, mantendo uma área eletroquímica ativa superior às demais.

Outro estudo que investigou o desempenho de NPs de liga à base de Pt¹⁶, avaliou a composição de NPs Pt–Ni (1:1) suportadas em diferentes materiais carbonáceos: Vulcan XC-72, nanotubos de carbono (CNTs) e grafeno. O catalisador com suporte de grafeno destacou-se por apresentar atividade eletrocatalítica superior para a RRO em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 M), com potencial de início de 0,98 V, superando os valores obtidos para os demais suportes testados. Além disso, o caminho de redução do oxigênio predominante foi o de quatro elétrons, o que é desejável para aplicações em células a combustível. No entanto, os testes de estabilidade acelerada (AST) revelaram um ponto crítico: após 2000 ciclos, esse catalisador reteve apenas 3,4% da área eletroquímica ativa (ECSA) inicial.

Esses resultados indicam que, embora a atividade catalítica inicial das NPs de Pt–Ni seja favorável para a RRO, a tendência à aglomeração das partículas limita a estabilidade a longo prazo. Assim, os estudos apresentados^{15,16}, ressaltam que, para aplicações comerciais, é fundamental o controle preciso da morfologia das NPs, da composição das ligas e da natureza dos suportes, a fim de alcançar catalisadores eletroquimicamente eficientes, duráveis e economicamente viáveis para a RRO.

Portanto, na presente tese, combinamos modelagem teórica com simulações utilizando a *Density Functional Tight Binding* (DFTB) e técnicas experimentais para investigar como a modificação da Pt com metais de transição altera sua estrutura eletrônica e facilita a RRO, a relação entre morfologia das NPs (tamanho, forma, distribuição) e sua eficiência catalítica. Esta

abordagem pode contribuir para o desenvolvimento de catalisadores, acelerando a transição para uma matriz energética mais acessível.

OBJETIVOS

CAP. 01: SESSÃO 01

2.0. OBJETIVOS

2.1. Geral

Investigar, por meio de uma abordagem integrada entre modelagem teórica e experimentação eletroquímica, o impacto da composição metálica e da morfologia de NPs bi e trimetálicas a base de platina sobre a atividade, seletividade e o mecanismo da RRO e eletrooxidação do glicerol em meio básico, visando o desenvolvimento de catalisadores altamente eficientes para aplicação em células a combustível.

2.2. Específicos

- Sintetizar NPs bi e trimetálicas a base de platina com diferentes composições e morfologias controladas com vistas à aplicação na RRO e eletrooxidação do glicerol;
- Caracterizar estrutural e morfologicamente as NPs obtidas, por meio de técnicas como Difração de Raios-x (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-x (XPS), visando compreender a relação entre estrutura, composição superficial e desempenho catalítico;
- Realizar simulações computacionais com base na metodologia DFTB para investigar parâmetros termodinâmicos e eletrônicos das ligas metálicas sintetizadas no mecanismo reacional da reação de interesse;
- Avaliar o desempenho eletroquímico das NPs quanto à atividade, seletividade e mecanismo da RRO, utilizando técnicas como voltametria cíclica (VC), voltametria de varredura linear (*Linear Scanning Voltametry* - LSV) e eletrodo de disco rotatório (*rotatory disc electrode* - RDE);
- Comparar a eficiência catalítica das NPs desenvolvidas com a platina metálica (Pt/C), com foco em reduzir a quantidade de Pt utilizada, mantendo ou superando os parâmetros de desempenho padrão.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

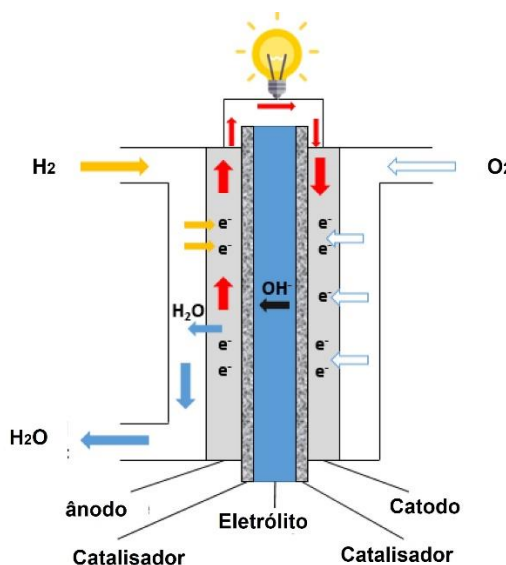
CAP. 01: SESSÃO 02

3.0. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Células a combustível

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica em uma única etapa por meio da oxidação de combustíveis, como hidrogênio ou hidrocarbonetos, e da redução de oxigênio. O sistema operacional deste dispositivo é formado por dois eletrodos, ânodo e cátodo, que são separados por um eletrólito; no lado anódico ocorre a oxidação, e no cátodo a redução⁴⁻⁷. Portanto, ocorre uma reação redox, em que o combustível oxidado fornece elétrons que são aceitos pelo oxigênio no cátodo, gerando eletricidade durante essa transferência de elétrons no circuito externo (Fig. 1).

Figura 1: Célula a combustível



Fonte: (Adaptada)²⁰.

Logo, essa transferência de elétrons é uma das grandes vantagens desses sistemas comparadas a outras tecnologias de conservação de eletricidade^{5,6}, pois permite que haja geração de eletricidade de forma ininterrupta, desde que os eletrodos estejam em contato com o combustível. Além disso, outra vantagem desse tipo de sistema é que a célula pode gerar energia limpa e neutra com a utilização de combustíveis oriundos de fontes renováveis, como etanol e o hidrogênio verde^{14,15}.

Os primeiros trabalhos com esse tipo de dispositivo surgiram em meados de 1800 com Sir William Grove, que em um experimento de eletrólise da água demonstrou que era possível gerar eletricidade a partir da combinação de hidrogênio e oxigênio, utilizando eletrodos de platina¹⁶. E em 1893, Friedrich W. Ostwald determinou experimentalmente a relação entre

diversos componentes de uma célula a combustível, incluindo eletrodos, eletrólito, agentes oxidantes e redutores, ânions e cátions. Três anos depois, em 1896, William W. Jacques desenvolveu a primeira célula a combustível com aplicações práticas. Posteriormente, em 1900, Walther Nernst foi o pioneiro no uso do zircônio como eletrólito sólido, e em 1933, Francis Thomas Bacon apresentou a primeira célula a combustível totalmente operacional^{14,15,17}.

As células a combustível desenvolvidas por Francis T. Bacon foram utilizadas durante a Segunda Guerra Mundial nos submarinos da Marinha Real Britânica. E apesar do elevado custo operacional, esses sistemas demonstraram grande confiabilidade e eficiência na geração de eletricidade. Devido ao sucesso, a empresa Pratt & Whitney adquiriu a patente da tecnologia de Bacon, que foi posteriormente utilizada na espaçonave Apollo¹⁴. Portanto, ao longo dos anos, essa tecnologia tem sido continuamente aprimorada para aumentar sua eficiência energética e durabilidade, proporcionando resultados significativos nas esferas social, econômica e ambiental.

De modo geral, esses sistemas podem ser aplicados em uma ampla gama de setores, como indústrias, transportes, tecnologia e serviços de utilidade pública. Entretanto, as aplicações e funcionalidades de uma célula a combustível dependem da faixa de temperatura, da natureza do eletrólito e do tipo de catalisador utilizado nos eletrodos. Na prática, existem diferentes tipos de células a combustível, cada uma com características e propriedades distintas, que estão disponíveis para consulta na Tabela 01.

Todos esses tipos de células podem ser aplicados em sistemas de energia estacionários (ex.: residências, hospitais) e portáteis (ex.: automóveis). Entretanto, cada uma delas apresenta um impasse em comum: a cinética lenta da RRO que ocorre no cátodo. Isso ocorre porque a essa reação é mais lenta do que a oxidação do combustível, uma vez que possui maior energia de ativação, o que, consequentemente, provoca perda de potência e, portanto, redução da eficiência do sistema¹⁸. Diante disso, o maior desafio para a aplicação em larga escala desses sistemas eletroquímicos é desenvolver materiais catódicos de baixo custo, seletivos e ativos, que aumentem o desempenho catalítico da RRO.

Tabela 01: Uma visão geral sobre os tipos de células a combustível

Tipos de Células	Catalisadores específicos	Eficiência energética %	Vantagem	Desvantagem	Temperatura de operação °C	Desafios específicos	Referências
PEMFC	Platina suportada em carbono	40 -60	Alta densidade de energia	Catalisador de alto Custo	50-80	Desidratação da membrana em temperaturas altas	4,14, 16 e 19
DAFC	Platina-Rutênio suportada em carbono	35-60	Sistema Simples	Falta de catalisadores eficientes para a oxidação do álcool utilizado	60-200	Encontrar catalisadores resistentes a CO.	9, 14 e 19
SOFC	Composto de níquel-YSZ/ óxidos de lantânio dopados com estrôncio (LSM)	~60	Eliminação de problemas de eletrólitos	Problemas de vedação e durabilidade	800-1000	Diminuir a temperatura de operação para poder usar catalisadores mais baratos	5,14 e 16
AFCs	Platina metálica	70	Alta eficiência na conversão de energia	Necessidade de gases muito puros	25-70	Desenvolver catalisadores resistentes ao envenenamento com CO e CO ₂	6,8, 14 e 20

Fonte: Própria autora

3.2. Reação de Redução de Oxigênio-RRO

A RRO é o processo catódico mais importante nas células a combustível. Trata-se de uma reação multieletrônica que acontece em várias etapas elementares e envolve espécies intermediárias⁹. Contudo, sua cinética é bastante complexa e extremamente lenta em comparação com outras reações que ocorrem nesses dispositivos, além de ser um processo que ocorre a altos sobrepotenciais, o que dificulta a ação dos eletrocatalisadores, pois, nessa faixa, eles podem se dissolver ou formar óxidos que são inativos para a reação de interesse^{9,13}.

Desse modo, a RRO é de grande interesse na área de eletrocatalise em energia, pois o aprimoramento das células a combustível pode contribuir significativamente para a expansão da capacidade energética e, ao mesmo tempo, reduzir os impactos ambientais associados à exploração de combustíveis fósseis. A RRO em meio básico pode ocorrer por três vias distintas: a primeira é o mecanismo de quatro elétrons (via direta), no qual a redução da molécula de oxigênio ocorre totalmente em uma única etapa, resultando na formação de íons hidróxido (Equação 1); a segunda é o mecanismo de dois mais dois elétrons (via indireta), no qual a redução total do oxigênio acontece em duas etapas sucessivas, cada uma envolvendo a transferência de dois elétrons (Equação 2 e 3). Nessa via, forma-se inicialmente o ânion HO_2^- como intermediário, que pode ser posteriormente reduzido a OH^- , completando assim a transferência total de quatro elétrons. Por fim, há o mecanismo de dois elétrons (via parcial), no qual ocorre apenas a redução parcial do O_2 , gerando o ânion HO_2^- como produto final (Equação 2), que pode se decompor ou permanecer estável em solução. Os potenciais padrão (E°) de cada uma dessas reações são referenciados ao eletrodo reversível de hidrogênio (RHE)²¹. Mecanismo direto:



Mecanismo indireto (via peróxido)



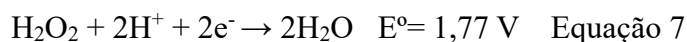
A semirreação que ocorre no ânodo fecha o circuito elétrico; em geral, o combustível mais utilizado é hidrogênio (Equação 4). A reação de oxidação desse combustível se processa da seguinte forma:



Já em meio ácido, a RRO pode ocorrer por dois mecanismos distintos: mecanismo de 4 elétrons (via direta – Equação 5) e o de 2 elétrons (via indireta– Equação 6). O potencial (E°) de cada reação é correspondente ao padrão da reação em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio (RHE)¹⁷:

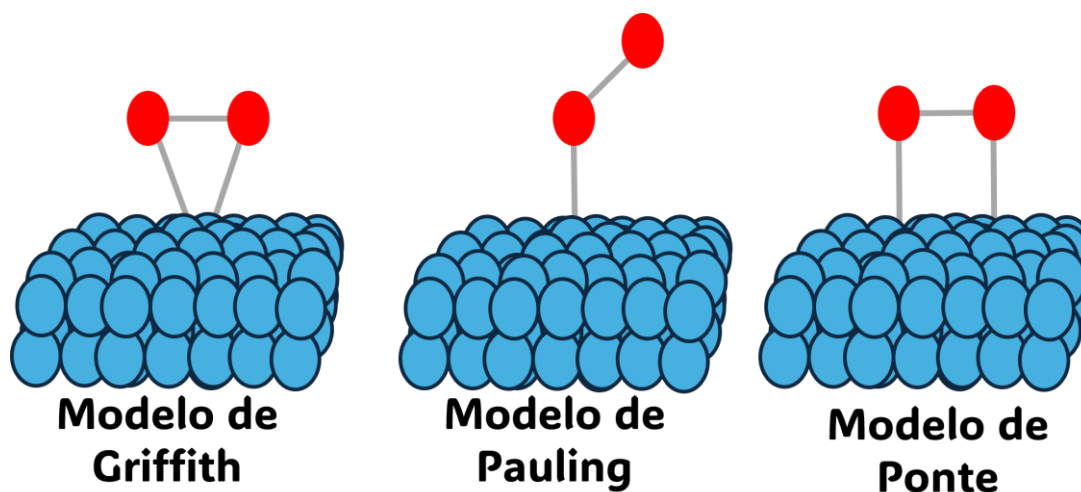


Esses dois mecanismos podem ocorrer simultaneamente. Se o peróxido for produzido, ele pode ser transportado para a solução e oxidado formando oxigênio molecular (Equação 6), ou pode permanecer na superfície e sofrer redução formando água (Equação 7)²



Dessa forma, a RRO é semelhante tanto em meio básico quanto em meio ácido, entretanto, a adsorção do oxigênio é mais favorecida no meio alcalino, isso porque é possível utilizar metais não nobres, e os óxidos formados nesse ambiente são mais estáveis em comparação ao meio ácido^{8,12,21}. A adsorção do O_2 na superfície do catalisador pode ocorrer de três maneiras diferentes, descritas pelos modelos de Griffith, Pauling e Ponte, que representam diferentes possibilidades de interação com a superfície catalítica (Fig. 2). Os modelos de Griffith e o de Ponte envolvem a via de reação de quatro elétrons. Por outro lado, o modelo de Pauling envolve a reação que leva a apenas dois elétrons. A adsorção pode ocorrer nas três formas simultaneamente, o que vai determinar qual a forma predominante de um mecanismo são os impedimentos estéricos e a distância entre os sítios ativos na superfície do catalisador. Além disso, o meio também pode influenciar no mecanismo reacional²³.

Figura 2: Modelos de adsorção do O₂ na superfície do catalisador

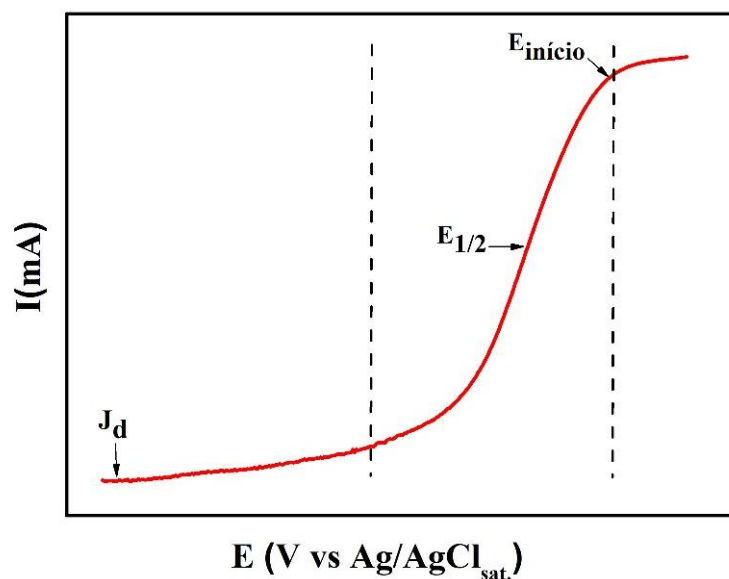


Fonte: Própria autora

Portanto, os mecanismos das vias direta e indireta envolvem uma série de etapas tanto meio alcalino quanto em meio ácido (Equações 1 a 7). No entanto, a via direta é preferível, pois não resulta na formação de espécies químicas intermediárias, como HO₂⁻ e H₂O₂, além de oferecer maior eficiência energética. Por outro lado, o problema da cinética lenta da RRO pode ser contornado pelo uso do sistema de eletrodo de disco rotativo (RDE – *Rotating Disk Electrode*). Essa forma de análise foi desenvolvida por Benjamin Levich em 1952 e permite controlar, de maneira reprodutível, a velocidade com que as espécies químicas são transportadas à superfície do eletrodo²⁴. Para exemplificar o resultado experimental dessa medida, uma curva típica de corrente de redução de oxigênio em função do potencial aplicado ao eletrodo é apresentada na Figura 3. Nesse caso, observa-se a região de controle cinético, que indica que o processo redox O₂/OH⁻ está em equilíbrio, razão pela qual a densidade de corrente é zero. Quando o sobrepotencial atinge um valor limite, que varia de acordo com o tipo de material utilizado, a RRO se inicia (E_{início})²⁵.

Após o início da reação, o mecanismo passa a ser controlado por um processo misto cinético-difusional, onde tanto a cinética quanto o transporte de massa influenciam o comportamento da corrente, nessa região é obtida o ponto médio da reação (E_{1/2}), que é denominado de potencial de meia-onda. Por fim, o platô da reação é obtido ao final da curva, onde os valores de corrente permanecem constantes²⁵.

Figura 3: Curva típica da RRO em eletrodo rotatório.



Fonte: Própria autora

Dessa forma, o número de elétrons envolvidos na RRO (4 ou $2e^-$), também pode ser determinado através da análise da curva de polarização da reação (Fig. 3), que é obtida por meio da equação de Koutecký-Levich (KL), que descreve a contribuição da corrente sob controle cinético (I_k) e difusional (I_d) para a corrente total registrada (I). Conhecendo os valores das constantes e variáveis envolvidas no processo, é possível determinar o número de elétrons envolvidos a partir da inclinação da curva.

Entretanto, para a aplicação em Células a Combustível é desejável que a redução do oxigênio seja completa, ou seja, uma transferência total de $4e^-$. Portanto, o principal desafio dessa reação é desenvolver catalisadores que sejam mais eficientes para reduzir o O_2 completamente. Assim, estudos sugerem que NPs bi ou trimetálicas, formadas por elementos metálicos do Grupo d com pouca ou nenhuma quantidade de metal nobre, podem atuar de forma eficiente no cátodo de uma célula a combustível.

3.3. Platina: o padrão-ouro da RRO

A platina possui número atômico 78, é representada pelo símbolo Pt e está localizada no grupo 10 da Tabela Periódica. Seu nome deriva da palavra espanhola *plata*, em referência à sua semelhança com a prata. É um metal de alto ponto de fusão ($1768\text{ }^\circ\text{C}$) e ebulição ($3825\text{ }^\circ\text{C}$),

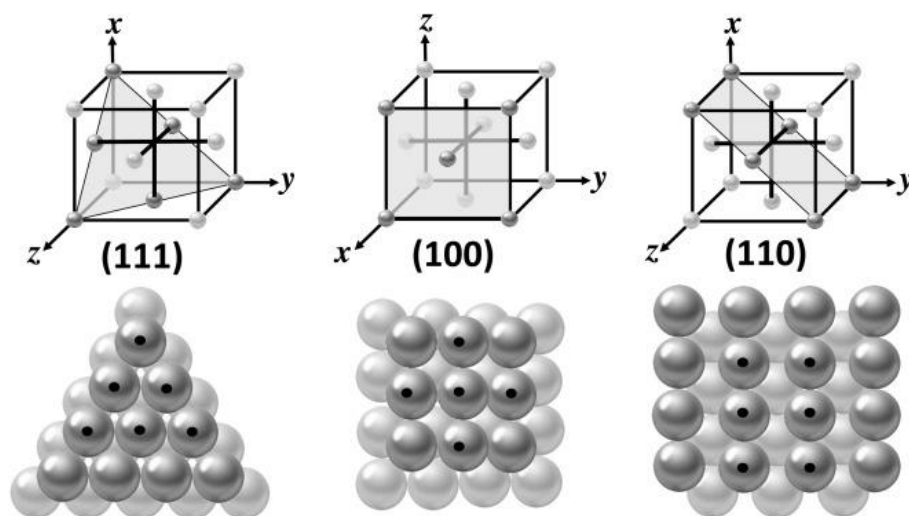
além de apresentar elevada estabilidade e resistência à corrosão. Considerada um metal raro, sua abundância na crosta terrestre é da ordem de 0,005 ppm, sendo a África do Sul e a Rússia os principais países produtores²⁶.

Entre suas diversas aplicações, destaca-se o uso como catalisador em processos industriais e energéticos. Já no campo da eletrocatalise, suas propriedades únicas — como condutividade elétrica, estabilidade química e facilidade de promover a redução completa do oxigênio via transferência de quatro elétrons ($4e^-$) — fazem com que ela seja considerada o "padrão-ouro" da RRO. Sua eficiência é intrínseca tanto em meio ácido quanto alcalino, especialmente em comparação a outros metais nobres e não nobres. Por isso, compreender os mecanismos reacionais da RRO na superfície da platina é o primeiro passo para desenvolver e/ou aprimorar novos catalisadores mais eficientes.

Entretanto, apesar de sua eficiência catalítica, a platina enfrenta desafios relevantes, como a tendência à aglomeração das partículas e a suscetibilidade ao envenenamento por CO. Para diminuir esses problemas, uma estratégia eficaz é aumentar a área superficial da Pt por meio de seu suporte em materiais condutores, por exemplo. Dentre os diversos suportes disponíveis, os compostos à base de carbono, como nanotubos de carbono, grafite e grafeno, destacam-se por sua alta condutividade térmica e elétrica, boa resistência química e capacidade de distribuir uniformemente as NPs de Pt, o que evita a aglomeração e aumenta a estabilidade eletroquímica²⁷.

Outra abordagem importante é a síntese de NPs de platina com formas geométricas controladas, como cúbicas, octaédricas ou piramidais. Esses formatos permitem expor seletivamente determinadas facetas cristalinas [(111), (100), (110)]²⁸ (Fig. 4), que influenciam diretamente a atividade catalítica e a resistência à corrosão. Estudos demonstram que superfícies orientadas^{29,30}, ao contrário da Pt policristalina, proporcionam uma estrutura atômica homogênea que favorece a correlação entre estrutura e reatividade, otimizando a compreensão dos caminhos reacionais da RRO.

Figura 4: Orientação das faces cristalinas da Platina



Fonte: Santos *et al* (2021)²⁸

Por exemplo, foi demonstrado que NPs de platina com forma piramidal, predominantemente com planos [111], apresentaram melhor desempenho e maior resistência à corrosão quando comparadas as NPs esféricas, em condições de operação do cátodo de células a combustível²⁹. Outro estudo, avaliou a influência das diferentes facetas cristalinas em ligas de Pt-Co, observando que, em meio ácido, a atividade catalítica segue a ordem $[100] < [110] < [111]$, enquanto para a Pt pura a ordem foi distinta: $[100] < [111] < [110]$ ³⁰. Esses resultados evidenciam que tanto a composição quanto a orientação cristalográfica das NPs afetam significativamente o mecanismo da RRO.

Assim, o controle da geometria das NPs se mostra crucial para otimizar a adsorção dos reagentes, influenciando diretamente a eficiência catalítica. A síntese controlada das NPs de platina pode ser realizada por diferentes metodologias, sendo os métodos coloidais em meio aquoso ou orgânico os mais utilizados. O sucesso da síntese depende de fatores como o tipo de precursor, agente redutor, surfactantes, temperatura, pH e tempo de reação. A escolha desses parâmetros permite direcionar o crescimento das NPs de forma seletiva, favorecendo determinadas facetas e formatos.

Por exemplo, foram sintetizadas NPs ultrapequenas de Pt (cerca de 1 nm) protegidas por tiolatos, com estrutura eletrônica alterada e maior relaxamento da rede cristalina, características que influenciaram na reatividade química desses materiais³¹. Também foi demonstrado que NPs de Pt suportadas em nanotubos de carbono de parede simples ou múltipla apresentam alta dispersão, estabilidade e excelente desempenho na RRO em meios ácido e alcalino³². Portanto, compreender e controlar a síntese, a estrutura e as propriedades da platina são essenciais para

seu uso como catalisador de referência e para o desenvolvimento de novos materiais com maior desempenho e durabilidade em aplicações eletroquímicas e energéticas.

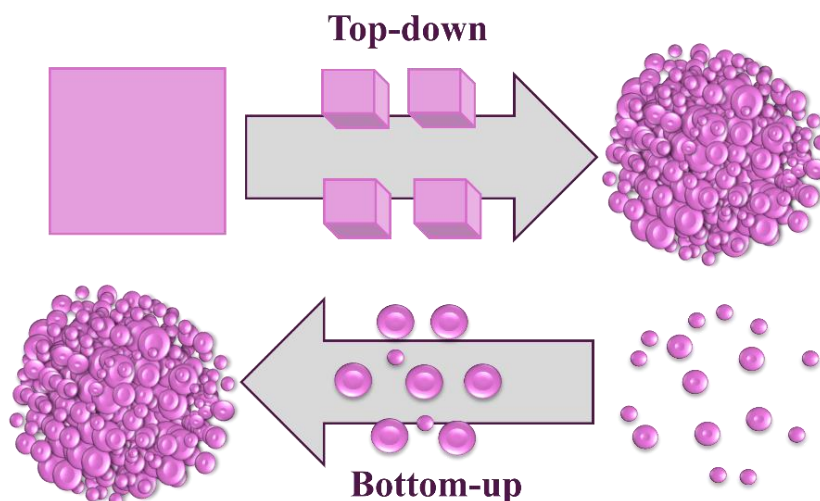
3.4. O papel das NPs na RRO - Avanços, Desafios e Estratégias de Otimização

Os metais apresentam propriedades específicas, como condutividade elétrica e térmica, maleabilidade e ductilidade³³. Quando reduzidos à escala nanométrica (1–100 nm), essas propriedades sofrem alterações significativas, permitindo sua aplicação em diversas áreas da ciência e tecnologia, especialmente devido à elevada área superficial e à atividade catalítica superior em relação aos materiais *bulk*³⁴.

Na eletrocatalise, as NPs aparecem como alternativas promissoras para substituir materiais maciços, pois possibilitam o controle da estrutura, forma, composição e tamanho. Esses parâmetros são definidos pelo método de síntese, que pode seguir a abordagem *top-down* (fragmentação de estruturas macroscópicas) ou *bottom-up* (montagem a partir de precursores químicos). Na Figura 5, mostra-se a diferença das técnicas.

O método *top-down* consiste na síntese de nanomateriais a partir de suas estruturas maciças (ou *Bulk*) que são divididas em “pedaços” pequenos por um método físico, ou seja, o objetivo desta técnica é desintegrar os materiais *bulk* e transformá-los em nanomateriais. Para esta técnica, podem ser utilizadas: a sonificação, a moagem mecânica ou de esferas, a pulverização etc. Já o método *bottom-up* envolve a combinação de nanomateriais por meio de combinações químicas, e assim obter um nanomaterial de interesse, nessa abordagem, os precursores dos materiais na escala nano, são reduzidos por meio de um agente redutor, como por exemplo, borohidreto de sódio, álcoois ou dióis, aminas, entre outros e, dessa forma as NPs metálicas são obtidas em seu estado de oxidação reduzido³⁵.

Figura 5: Métodos de síntese de NPs



Fonte: própria autora

Como a platina (Pt) é amplamente reconhecida como o catalisador mais eficiente para a RRO, busca-se desenvolver catalisadores com menor teor ou ausência de Pt, sem comprometer o desempenho, devido ao preço elevado do metal nobre. Estratégias incluem a síntese de ligas Pt-M (M = metal de transição não nobre), capazes de modificar a estrutura eletrônica da Pt, ajustando o centro da banda *d* e favorecendo a adsorção e ativação do oxigênio³⁶. Esse efeito eletrônico, somado ao efeito geométrico da distância Pt-M, pode acelerar a cinética da RRO.

Estudos recentes^{37,38} mostram que o controle do tamanho e da morfologia das NPs são determinantes. Por exemplo, verificou-se que a temperatura de síntese, o agente redutor e a interação com o suporte influenciam fortemente a dispersão e a estabilidade das PtNPs³⁷. Também foi demonstrado que a presença de água durante a redução de ácido cloroplatínico diminui a barreira de ativação da nucleação e gera partículas mais uniformes e de maior desempenho³⁸. Além disso, as diferentes facetas cristalinas podem afetar diretamente a atividade catalítica.

Outro fator importante na eletrocatalise, é o suporte que também exerce papel crucial, garantindo estabilidade, alta condutividade e dispersão adequada dos sítios ativos. Estruturas à base de carbono, como carvão ativado e nanotubos, são as mais empregadas por aliarem área superficial elevada e estabilidade química³⁷. Assim, a combinação de técnicas experimentais e teóricas para ajustar simultaneamente tamanho, morfologia, composição e suporte é essencial para maximizar a atividade e a durabilidade das NPs na RRO, conciliando eficiência energética, viabilidade econômica e sustentabilidade.

METODOLOGIA



CAP. 02: SESSÃO 01

4.0. METODOLOGIA GERAL

4.1. Percussores metálicos das NPs bi e trimetálicas

Nesta tese foram estudadas diferentes proporções de NPs bimetálicas, constituídas por platina (Pt) e molibdênio (Mo), bem como NPs trimetálicas, formadas pela associação de Pt, ródio (Rh) e estanho (Sn). A platina é amplamente reconhecida como o catalisador de referência para a RRO, em virtude de sua elevada atividade e estabilidade eletroquímica. No entanto, seu elevado custo e a susceptibilidade ao envenenamento por espécies intermediárias, como o monóxido de carbono (CO), limitam sua aplicação em larga escala em células a combustível.

Portanto, a introdução do molibdênio tem se mostrado uma estratégia eficiente, uma vez que este elemento apresenta caráter oxofílico, fornecendo espécies oxigenadas em baixos potenciais capazes de oxidar intermediários adsorvidos e regenerar os sítios catalíticos. Já o ródio, por sua vez, é um metal de transição que apresenta propriedades catalíticas semelhantes às da Pt, e quando incorporado em sistemas multimetálicos pode potencializar efeitos sinérgicos, favorecendo a atividade eletrocatalítica em diferentes processos. O estanho atua principalmente na modificação da superfície catalítica, favorecendo a oxidação de intermediários provenientes da eletro-oxidação de álcoois e reduzindo o bloqueio dos sítios ativos por espécies adsorvidas, além de apresentar um caráter oxofílico, o que corrobora a RRO. Dessa forma, a Tabela 02 descreve de forma resumida as características desses metais, e as próximas seções irão descrever os resultados desses estudos.

As nanopartículas bimetálicas (Pt_xMo_y/C) e trimetálicas ($Pt_xRh_ySn_z/C$) foram sintetizadas pelo método poliol, uma rota *bottom-up* amplamente utilizada para a obtenção de nanopartículas metálicas. O poliál utilizado (Ex. etilenoglicol) atua simultaneamente como solvente, agente redutor e estabilizante, criando um meio homogêneo que favorece a nucleação controlada e o crescimento das nanopartículas. Além disso, o processo ocorre em condições moderadas e não requer atmosfera inerte, o que o torna simples e reproduzível. Dessa forma, o método poliol representa uma alternativa versátil e eficiente para a preparação de catalisadores de elevada pureza, monodispersão e estabilidade.

Como suporte para as nanopartículas sintetizadas, foi utilizado o carbono Vulcan (XC-72), amplamente empregado em eletrocatalisadores devido à sua alta área superficial, boa condutividade elétrica e baixo custo comparados a outros suportes carbonáceos avançados (grafeno e nanotubos de carbono). O Vulcan também oferece excelente dispersão das nanopartículas e ótima acessibilidade aos sítios ativos, favorecendo a transferência eletrônica durante as reações eletrocatalíticas.

Dessa forma, a escolha de combinações bimetálicas ($\text{Pt}_x\text{Mo}_y/\text{C}$) e trimetálicas ($\text{Pt}_x\text{Rh}_y\text{Sn}_z/\text{C}$) busca explorar simultaneamente os efeitos eletrônicos e funcionais desses metais, visando otimizar a atividade catalítica para a RRO em aplicações em células a combustível.

Tabela 02: Informações Gerais sobre os metais utilizados na síntese das NPs

CARACTERÍSTICAS	PLATINA (Pt)	MOLIBDÊNIO (Mo)	RÓDIO (Rh)	ESTANHO (Sn)
Custo	Muito alto	Baixo	Extremamente alto	Muito baixo
Abundância	Escassa	Alta	Muito escassa	Alta
Mecanismo RRO	4 elétrons (H ₂ O)	2-4 elétrons (depende do composto)	4 elétrons (H ₂ O)	2-4 elétrons (depende do composto)
Atividade catalítica	Excelente	Moderada (em alcalino)	Boa	Baixa
Estabilidade	Alta	Boa (em alcalino)	Excelente	Boa (em alcalino)
Tolerância a CO	Moderada/baixa	Alta	Alta	Alta
Vantagens	- Alta eficiência catalítica (é o <i>padrão ouro</i> da RRO); - Versatilidade em nanoestruturas.	- Versatilidade química; - Estabilidade e resistência ao envenenamento	-Alta atividade catalítica; - Tolerância a contaminantes	- Baixo custo; - Estabilidade Eletroquímica
Desvantagens	Custo alto	Baixa eficiência em meio ácido	Custo alto	Corrosão em meio ácido
Desafios principais	Custo e envenenamento do CO	Baixa eficiência em ácido, síntese complexa	Custo e disponibilidade	Baixa atividade

Dados: CO: Monóxido de carbono; RRO: Reação de Redução de Oxigênio;

Fonte: Própria Autora

NPS BIMETÁLICAS



CAP. 02: SESSÃO 02

5.0. PLATINA E MOLIBDÊNIO: POTENCIAL ELETROCATALÍTICO PARA A RRO

5.1. Introdução

Em geral, catalisadores eficientes para a RRO são formados por metais nobres como platina (Pt) e paládio (Pd) monometálicos. Embora apresentem elevada atividade e estabilidade, o alto custo desses metais limita sua aplicação em larga escala em dispositivos como células a combustível. Uma estratégia promissora para superar essa limitação consiste na utilização de NPs bimetálicas, que combinam um metal nobre com um metal não nobre, de forma a reduzir o consumo de Pt e, ao mesmo tempo, explorar efeitos sinérgicos.

Nesse contexto, o molibdênio (Mo) tem se destacado como um aditivo eficiente, tanto em sua forma NPs como em ligas metálicas (PtMo) e até como carbetto (Mo_2C), por apresentar caráter oxofílico capaz de fornecer espécies oxigenadas em baixos potenciais, essenciais para a oxidação de intermediários adsorvidos, como o CO, e para aumentar a tolerância da Pt ao envenenamento superficial³⁹⁻⁴². Além disso, estudos mostram que o Mo pode induzir modificações eletrônicas na Pt, deslocando o centro da banda-d e, assim, enfraquecendo a ligação com espécies fortemente adsorvidas, o que resulta em maior eficiência catalítica em reações de oxidação de álcoois e em RRO³⁹⁻⁴². Neste trabalho, foi realizada a síntese de NPs *core-shell* de Pt_xMo_y suportadas em carbono, nas proporções $\text{Pt}_{90}\text{Mo}_{10}/\text{C}$, $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{70}\text{Mo}_{30}/\text{C}$, obtidas pelo método do poliol. As diferentes composições foram escolhidas com a finalidade de investigar a influência crescente do molibdênio sobre a platina, tanto na estrutura quanto no desempenho eletrocatalítico. Dessa forma, os materiais sintetizados foram avaliados para a RRO e comparados à platina monometálica, possibilitando compreender e evidenciar as melhorias associadas à presença do Mo nas NPs de Pt. Além disso, esse trabalho foi publicado em um periódico internacional em 2024⁵⁴.

⁵⁴Rodrigues, M. V. F. *et al.* Studying electronic interactions, structure, and mechanism of PtMo-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction. International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 110, p. 797-806, 2024

6.0. METODOLOGIA

6.1. Materiais e Métodos

Todos os produtos químicos de grau analítico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MoCl_5 95,0%, H_2SO_4 95,0–98,0%, H_2O_2 (35,0%), KMnO_7 (99,0%), HClO_4) foram adquiridos da *Sigma-Aldrich* e foram utilizados sem purificação adicional. O carbono de alta área superficial (Vulcan XC-72) foi obtido da *Cabot Corporation*. Água deionizada com resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ (Millipore®, Billerica, EUA) foi usada para preparar todas as soluções.

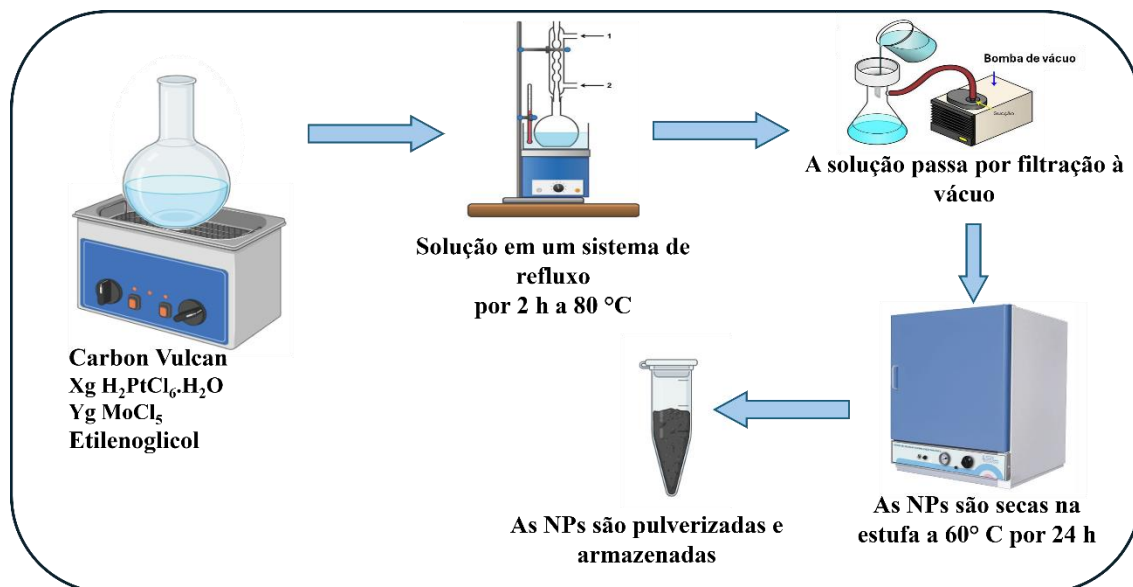
As razões atômicas experimentais dos materiais de $\text{Pt}_x\text{Mo}_y/\text{C}$ foram determinadas por meio de análise de raios-X de energia dispersiva (EDX), conduzida com um microscópio eletrônico de varredura (Phenom-World CM-200, Thermo Fisher Scientific, Massachusetts, EUA) operando a 20 keV. Para análise TEM, 1 mg dos eletrocatalisadores foi disperso em álcool isopropílico por sonicação, depositado em grades de cobre revestidas de carbono e seco em condições ambientais. Este procedimento usou um microscópio Philips CM-200 (Philips, Amsterdã, Holanda) operando a 200 kV.

As análises de espectroscopia de fotoelétrons de raios-x (XPS) foram conduzidas usando um sistema de espectrômetro de fotoelétrons de raios-x K-Alpha (Thermo Fisher Scientific, Massachusetts, EUA). A calibração utilizou o pico C 1s ($\text{BE} = 284,8 \text{ eV}$). E a análise de dados foi realizada usando o software de processamento XPS versão 2.3.15 (Casa Software Ltd, Teignmouth, Reino Unido).

6.2. Síntese das NPs $\text{Pt}_x\text{Mo}_y/\text{C}$

A síntese de NPs de $\text{Pt}_x\text{Mo}_y/\text{C}$ foi realizada de acordo com o procedimento descrito anteriormenete⁴³. Aqui, preparamos três proporções de NPs de $\text{Pt}_x\text{Mo}_y/\text{C}$: $\text{Pt}_{90}\text{Mo}_{10}/\text{C}$, $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{70}\text{Mo}_{30}/\text{C}$. Como exemplo, a síntese $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}/\text{C}$ é descrita: 1 g de Vulcan XC-72, que foi previamente tratada com $5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ em um banho ultrassônico por 30 min, após esse período a dispersão foi adicionada em um balão volumétrico contendo uma solução de 527 mg de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 80,3 mg de MoCl_5 dissolvidos em etilenoglicol (EG). A mistura foi agitada por 2 h a 80°C em um sistema de refluxo. Após esse período, o material foi resfriado, lavado com água deionizada e seco em estufa a 60°C por 24 h. A Figura 6 representa o esquema de síntese das NPs $\text{Pt}_x\text{Mo}_y/\text{C}$.

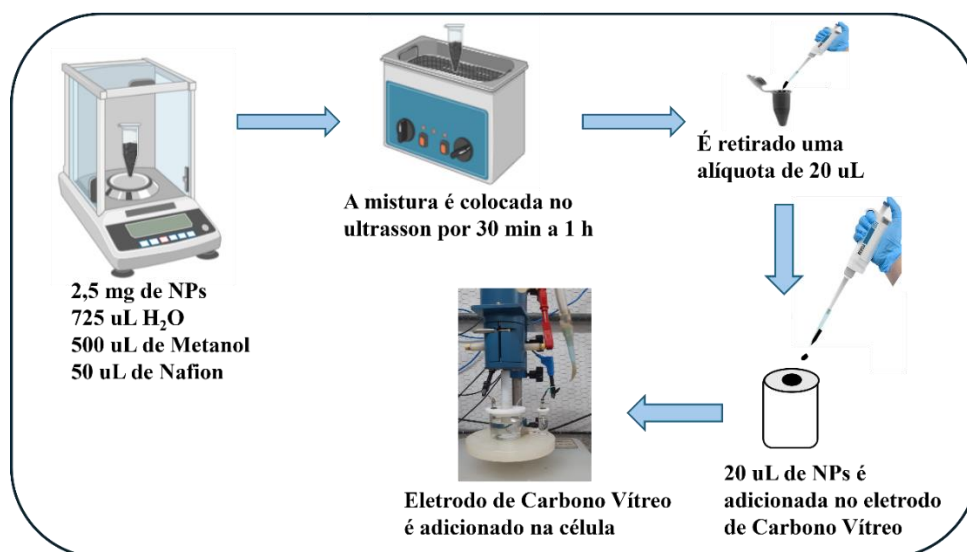
Figura 6: Resumo de síntese das NPs Pt_xMo_y/C



6.3. Preparação do eletrodo

O eletrodo de trabalho é preparado da seguinte forma: 2,5 mg de cada catalisador foram suspensos em 725 μL de água deionizada, 500 μL de metanol e 50 μL de *Nafion*[®]. A mistura foi colocada em um banho ultrassônico por 30 min para homogeneização antes da utilização. Após esse período, 20 μL da suspensão foram adicionados ao Eletrodo de Carbono Vítreo (GCE).

Figura 7: Resumo da preparação do eletrodo de trabalho



6.4. Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando uma célula eletroquímica de três eletrodos, são eles: o eletrodo de referência foi o Ag|AgCl (KCl 3 M), o contraeletrodo era um fio de Pt, e o eletrodo de trabalho, um GCE rotatório, conectado a um equipamento Autolab PGSTAT 302N e acoplado a um computador com o software NOVA 2.0. A avaliação da RRO foi realizada em uma solução de KOH 0,1 M. A faixa de potencial foi de 0,1 a -0,8 V com velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹. O perfil voltamétrico dos catalisadores foi obtido sob saturação de nitrogênio em um potencial de 0,8 a -0,9 V a 50 mV.s⁻¹. A análise do número de elétrons (dois ou quatro) da RRO foi realizada em diferentes velocidades de rotação: 400 rpm, 625 rpm, 900 rpm, 1600 rpm e 2500 rpm, e utilizando a equação de Koutecky-Leevich^{44,45} (Equação 8):

$$\frac{1}{t} = \frac{1}{ik} + \frac{1}{id} \quad \text{Equação 8}$$

Onde ik é a corrente cinética e id é a corrente de difusão, obtida através da equação de Levich:

$$id = 0,30nFAD^{2/3}Cov^{-1/6}\omega^{1/2} = nB\omega^{1/2} \quad \text{Equação 9}$$

Onde n é o número de elétrons transferidos na reação, F é a constante de Faraday igual a 96,485 C.Mol⁻¹, A é a área do eletrodo igual a 0,2 cm², C_o é a solubilidade do oxigênio (O₂ = 1,103x10⁻⁶ MolL⁻¹), D é o coeficiente de difusão do oxigênio (O₂ = 1,76x10⁻⁵ cm²s⁻¹), ν é a viscosidade cinemática (1,01x10⁻² cm².s⁻¹) e ω é a velocidade de rotação na qual a reação ocorre. Assim, ik pode ser calculado a partir da interseção do gráfico I^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$.

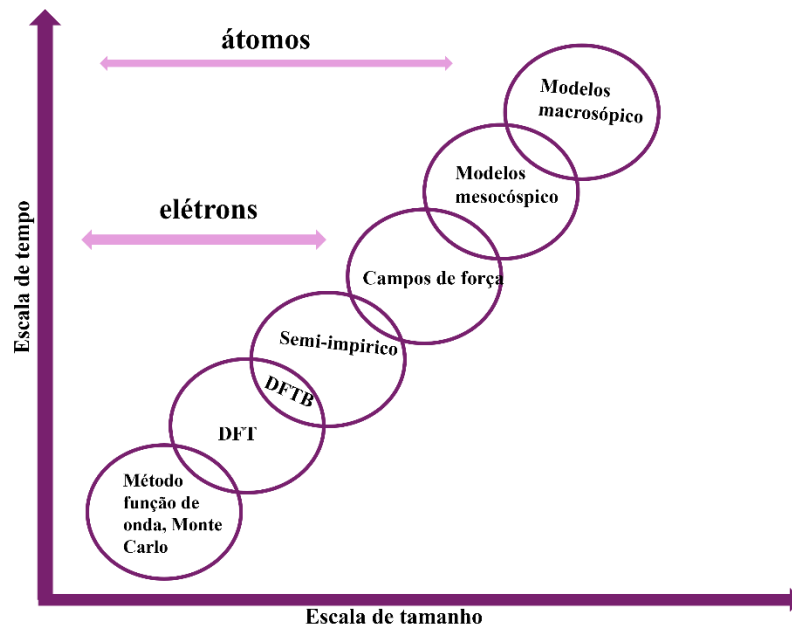
6.5. Construção dos modelos quânticos das NPs Pt_xMo_y-Método DFTB

O método *tight-binding* (TB), originalmente proposto por Slater e Koster em 1954, foi desenvolvido para investigar a estrutura eletrônica de sólidos a partir da aproximação de que os elétrons permanecem fortemente localizados nos átomos, interagindo apenas de forma limitada com os orbitais da vizinhança⁴⁶. Nessa abordagem semiempírica, à medida que os átomos se aproximam e suas distâncias se tornam comparáveis às dimensões reais da rede, os níveis de energia sofrem pequenas alterações, que, combinadas ao Princípio da Exclusão de Pauli, originam pequenas bandas de energia. O TB fundamenta-se na superposição de orbitais

atômicos e, por isso, permite o estudo de sistemas sólidos, materiais amorfos, semicondutores e superfícies^{46,47}.

Posteriormente, surgiu o *Density Functional Tight Binding* (DFTB), uma aproximação do TB derivada da *Teoria do Funcional da Densidade* (DFT). Nesse formalismo, a energia de Kohn–Sham é expandida em série de potências da densidade eletrônica, gerando um Hamiltoniano de natureza *tight-binding* parametrizado a partir de cálculos de DFT. O DFTB combina, portanto, a base conceitual da DFT com a simplicidade e eficiência computacional do TB, oferecendo uma alternativa adequada para o estudo de propriedades eletrônicas e estruturais de sistemas complexos, ainda que com precisão inferior à DFT convencional^{46,47}. De maneira geral, a posição da teoria DFTB e outros métodos de simulação em termos de tamanho e escala é mostrada na Figura 8.

Figura 8: Comparação de escala e tamanho entre os métodos computacionais



Fonte: Própria autora

Portanto, a DFTB consiste em formular o hamiltoniano do sistema como uma combinação linear dos orbitais atômicos (LCAO) dos átomos isolados, de forma que dependa da distância dos núcleos. Portanto, o método *Tight-binding* (TB) utiliza o formalismo de Kohn–Sham que descreve a energia como funcional da densidade eletrônica de acordo com a equação

$$E[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{||r-r'||} + E_{xc}[\rho(r)] - \int dr v_{cx}(r)\rho(r) \quad \text{Equação 10}$$

Onde, E_i é a energia dos orbitais, E_{xc} é chamado de energia de correlação e troca, v_{xc} é o potencial de correlação de troca, ρ é a densidade eletrônica. E sendo n_i o número de ocupações, ao escrever E_i como elemento de matriz, a Energia ($E(\rho)$) pode ser expressa como:

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N n_i \langle \psi_i | \left(-\frac{\nabla^2}{2} + v(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{||r-r'||} + v_{xc}(r) \right) | \psi_i \rangle$$

$$-\frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{||r-r'||} + E_{xc}[\rho(r)] - \int dr v_{cx}(r)\rho(r) \int dr v_{cx}(r)\rho(r) \quad \text{Equação 11}$$

No método TB os elétrons estão fortemente ligados, portanto, considerando uma densidade eletrônica [$\rho_o(r)$] compostas por densidades atômicas (como se os elétrons fossem neutros e livres), e supondo que a densidade minimiza o funcional de energia é suficientemente próxima da dos átomos livres, de forma que

$$\rho_{minO}(r) = \rho_o(r) + \Delta\rho(r) \quad \text{Equação 12}$$

Onde o $\Delta\rho(r)$ apresenta uma contribuição pequena. E substituindo a Eq. 10 na Eq. 11 expandindo o funcional de correlação de troca $E_{xc}[\rho(r) + \Delta\rho(r)]$, temos que:

$$E[\rho_o(r) + \Delta\rho(r)] = \sum_i n_i \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle - \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{\rho_o(r)\rho_o(r')}{||r-r'||} + E_{xc}[\rho(r)]$$

$$- \int dr v_{xc}(r)\rho_o(r)$$

$$-\frac{1}{2} \iint dr dr' \left(-\frac{1}{||r-r'||} + \left[\frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)\delta(r')} \right]_{\rho=\rho_o} \Delta\rho(r)\Delta\rho(r') \right)$$

$$-\frac{1}{2} \iiint dr dr' dr'' \left[-\frac{1}{||r-r'||} + \left[\frac{\delta^3 E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)\delta(r')\delta(r'')} \right]_{\rho=\rho_o} \Delta\rho(r)\Delta\rho(r')\Delta\rho(r'') \right] \quad \text{Equação 13}$$

Onde os termos da primeira adição correspondem aos elementos da matriz hamiltoniana de Kohn-Sham sujeita a densidade eletrônica $\rho_o(r)$

$$\hat{H}_o \equiv \hat{h}_{\rho_o}^{ks} = -\frac{\nabla^2}{2} + v(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{||r-r'||} + v_{xc}(r) \quad \text{Equação 14}$$

Finalmente, a energia total do TB pode ser expressa sob a forma muito geral, consistente com a DFT:

$$E[\rho] = V_{rep}(R) + \sum_k n_k \epsilon_k + G(\rho) \quad \text{Equação 15}$$

Onde $V_{rep}(R)$ descreve essencialmente a repulsão de curto alcance dos núcleos iônicos, a soma das energias dos elétrons individuais define a energia da banda e a contribuição

funcional da densidade $G(\rho)$ que fornece um relato de todas as contribuições residuais, nomeadamente as energias de troca e correlação⁴⁶.

Dessa forma, as otimizações de geometrias das NPs foram realizadas por meio de *tight-binding* usando o hamiltoniano GFN1-xTB do método xTB conforme implementado no software xTB versão 6.4.1. O estudo do mecanismo de RRO foi realizado por meio da curva de plotagem PES, com 90 pontos, cada etapa foi feita com otimização de geometrias usando o mesmo método e nível para estruturas isoladas. Em cada nanopartícula, o número de átomos é próximo a 300 átomos com diferentes quantidades de Pt e Mo, de acordo com as composições de cada nanopartícula núcleo-casca.

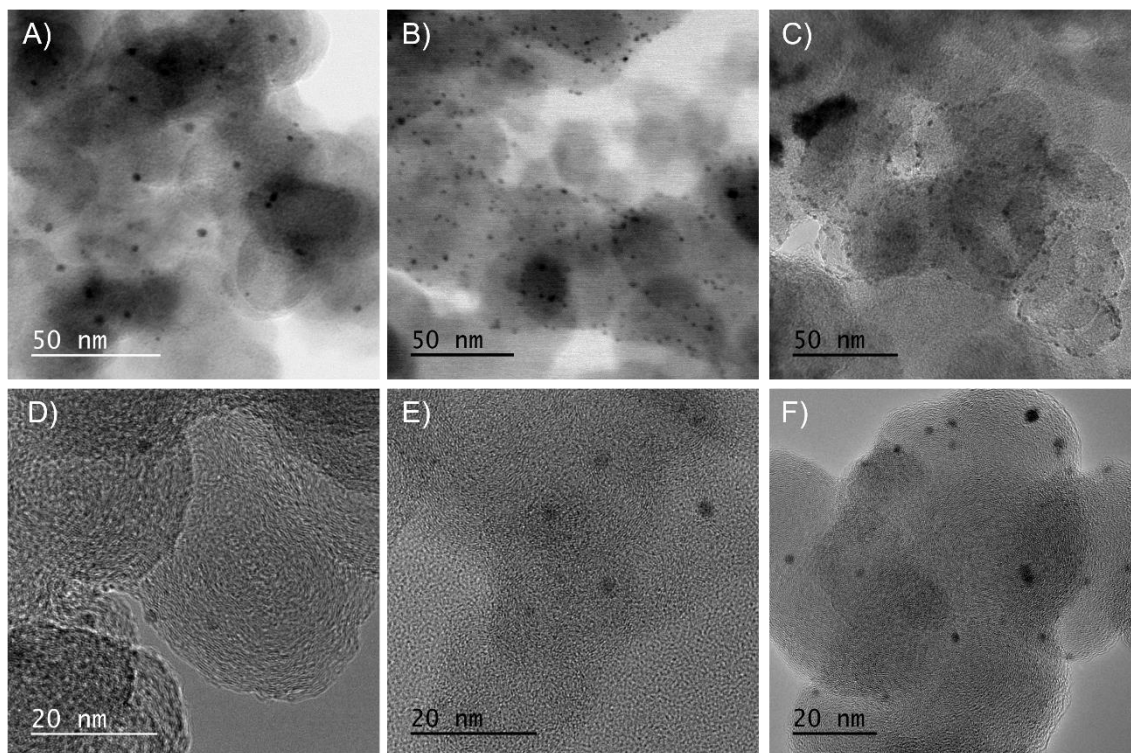
7.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1. Caracterização Físico-Química das NPS

As caracterizações por imagem dos eletrocatalisadores Pt_xMo_y/C foram realizadas por meio de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), e as diferentes proporções Pt e Mo estão apresentadas na Fig. 9. Dessa forma, a dispersão das NPs Pt_xMo_y/C sobre o suporte Vulcan XC-72 é evidente na primeira linha de imagens (A, B e C), obtidas em menor ampliação, em que os pontos escuros indicam que as NPs estão uniformemente distribuídas, com diâmetro médio aproximado de 3 nm.

Já a segunda linha de imagens (D, E e F), obtidas em maior ampliação, permite uma análise mais detalhada da morfologia das NPs Pt_xMo_y/C . É observado que todas as amostras apresentam NPs quase esféricas e bem definidas, evidenciando a eficiência do método de síntese pelo poliol. Observa-se, entretanto, que o aumento do conteúdo de Mo provoca pequenas variações no tamanho das NPs, sendo $2,65 \pm 2,41$ nm ($Pt_{90}Mo_{10}/C$); $2,21 \pm 2,10$ nm ($Pt_{80}Mo_{20}/C$) e $2,57 \pm 1,94$ nm ($Pt_{70}Mo_{30}/C$). Essas diferenças sutis no tamanho das NPs podem influenciar diretamente suas propriedades eletrocatalíticas, pois NPs menores tendem a apresentar maior área superficial específica, favorecendo a disponibilidade de sítios ativos para a RRO. Por outro lado, a presença crescente de Mo pode modular a estrutura eletrônica da Pt, melhorar a resistência à oxidação e aumentar a estabilidade das NPs, indicando que a composição de Pt e Mo é um fator crítico tanto para a atividade quanto para a durabilidade do eletrocatalisador.

Figura 9: Imagens de ampliação inferior (primeira linha horizontal) e superior (segunda linha vertical) dos eletrocatalisadores A, D) $\text{Pt}_{90}\text{Mo}_{10}/\text{C}$, B, E) $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}/\text{C}$ e C, F) $\text{Pt}_{70}\text{Mo}_{30}/\text{C}$.



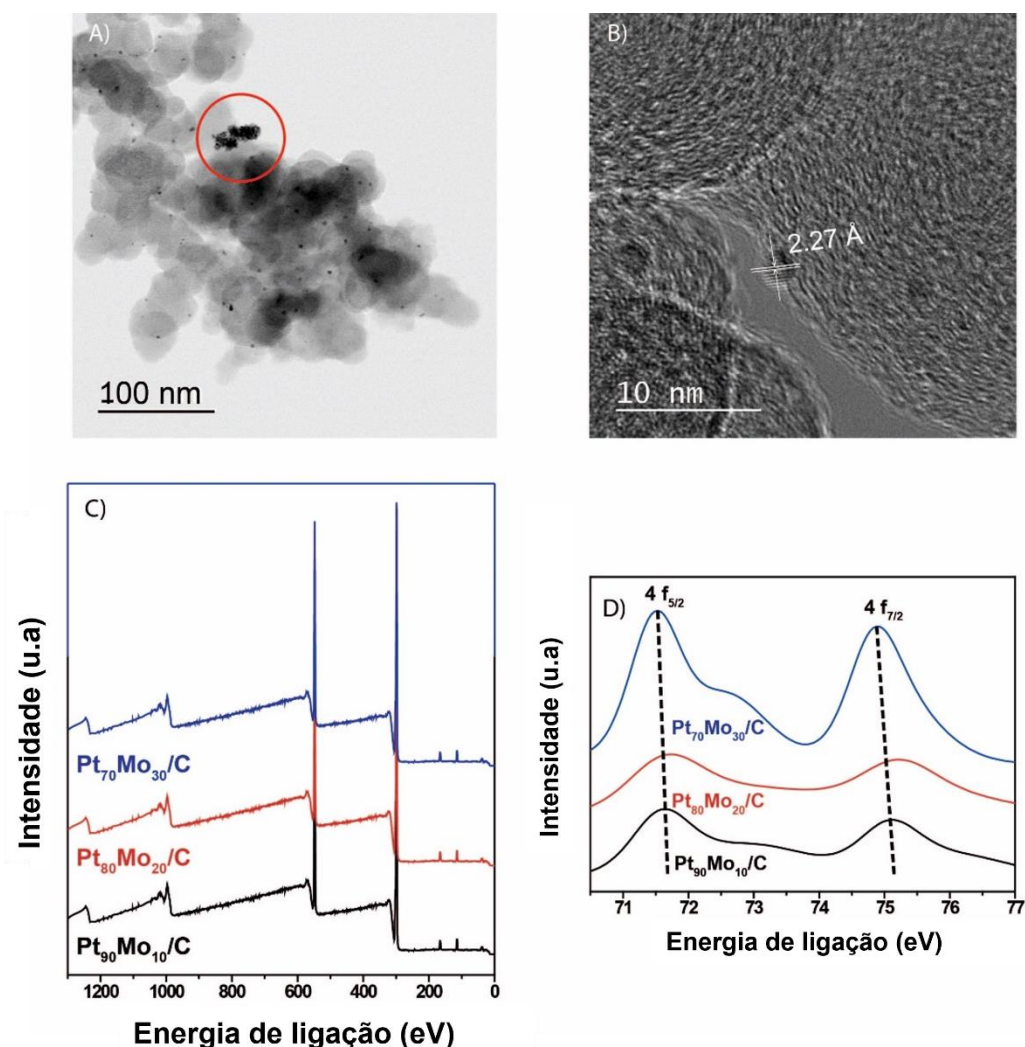
É relevante destacar que o aumento do teor de molibdênio contribuiu para a redução da aglomeração das NPs de $\text{Pt}_x\text{Mo}_y/\text{C}$, como observado no eletrocatalisador $\text{Pt}_{70}\text{Mo}_{30}/\text{C}$. Em ampliação menor (Fig. 9A), o eletrocatalisador $\text{Pt}_{90}\text{Mo}_{10}/\text{C}$ apresenta agregação significativa de algumas NPs, distinguindo-se das demais composições de $\text{Pt}_x\text{Mo}_y/\text{C}$, nas quais tal fenômeno não foi identificado. Essa observação indica que a extensão da agregação está diretamente relacionada ao teor de molibdênio, de modo que, quanto maior a proporção de Mo, menor tende a ser a aglomeração das NPs.

Já os resultados da técnica XPS não detectou Mo, e nem os dados de alta resolução, indicando a formação de um nanomaterial em forma de núcleo-casca (*core-shell*). Tais resultados são consistentes com estudos de autoria de membros de nossa equipe, nos quais um processo de síntese ocorreu espontaneamente, resultando em uma configuração onde átomos de Mo ocuparam o núcleo de uma casca composta de átomos de Pt^{43} .

Ademais, os espectros XPS (Fig. 10 A-D) na região Pt 4f (Fig. 10D) para três amostras confirmaram ainda mais as interações entre Pt e Mo, pois os dados indicam a presença dos componentes spin-órbita Pt 4f_{5/2} e 4f_{7/2} e confirmam mudanças de energia de ligação. Dessa forma, para o eletrocatalisador $\text{Pt}_{90}\text{Mo}_{10}/\text{C}$ (curva preta), que tem o maior teor de Pt e o menor teor de Mo, o pico Pt 4f_{5/2} aparece em aproximadamente 71,7 eV, e o pico Pt 4f_{7/2} está em

aproximadamente 75,1 eV. Já a amostra $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}/\text{C}$ (curva vermelha), com um teor de Mo ligeiramente maior, mostra picos $4f_{5/2}$ e $4f_{7/2}$ que são deslocados ligeiramente para energias de ligação mais altas do que a amostra anterior. Essa mudança sugere maior interação entre Pt e Mo. E para os eletrocatalisadores $\text{Pt}_{70}\text{Mo}_{30}/\text{C}$ (curva azul), que têm o maior teor de Mo e o menor teor de Pt, os picos Pt $4f_{5/2}$ e $4f_{7/2}$ são deslocados ainda mais para energias de ligação mais baixas do que o eletrocatalisador $\text{Pt}_{90}\text{Mo}_{10}/\text{C}$. Embora essa mudança possa sugerir uma interação entre Pt e Mo, ela é claramente diferente da observada para a amostra $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}/\text{C}$.

Figura 10: A) Imagem de baixa ampliação (O círculo vermelho mostra a agregação de alguns NPs de $\text{Pt}_x\text{Mo}_y/\text{C}$) e B) Plano cristalino [111] FCC da Pt no eletrocatalisador $\text{Pt}_{90}\text{Mo}_{10}/\text{C}$. C) Pesquisa XPS dos eletrocatalisadores e sua D) região Pt 4f.

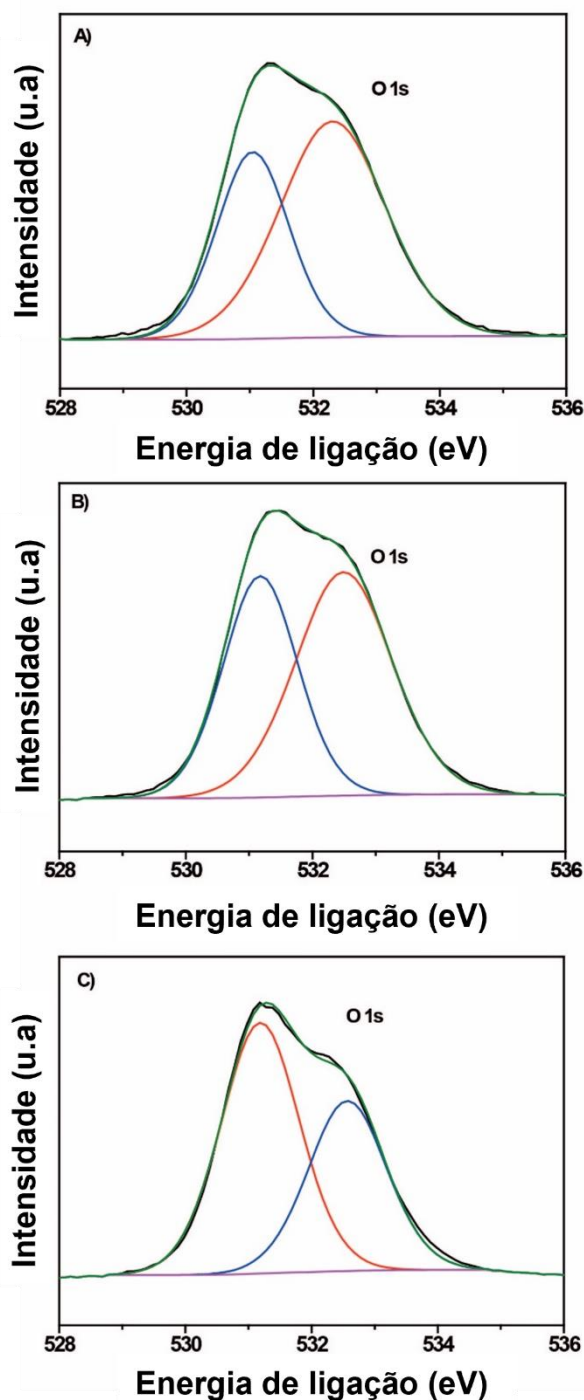


No entanto, essas mudanças de energia de ligação têm implicações para o desempenho catalítico, uma vez que a interação entre Pt e Mo pode aumentar a atividade catalítica para o RRO, pois Mo é indicado para modificar as propriedades eletrônicas da Pt. Além disso, a

estrutura de NPs pode causar efeitos de tensão⁴⁸, que devem influenciar a energia de ligação de intermediários de oxigênio. Nesse sentido, confirmar a presença de intermediários de oxigênio não é simples. No entanto, variações nas energias de ligação de estados químicos distintos de oxigênio podem ser observadas. Assim, diferentes espécies de oxigênio (com diferentes energias de ligação) afetam a força de adsorção de moléculas de oxigênio e intermediários na superfície do catalisador^{48,49}.

Com base nisso, os espectros XPS de O 1s para os três eletrocatalisadores foram avaliados (Fig. 11). Esses dados demonstram que assimetria e a utilização do ajuste gaussiano facilitam a deconvolução desses picos em duas contribuições, cada uma correspondendo a estados químicos distintos de oxigênio. O pico em torno de 532 eV pode ser associado ao oxigênio em estados de oxidação mais altos, como óxidos ou hidróxidos metálicos. Neste contexto, isso pode ser devido ao oxigênio em PtOx (óxido de platina), especialmente considerando os dados anteriores, que indicam predominantemente Pt na superfície⁴³. Os picos em torno de 531 eV podem ser atribuídos ao oxigênio em estados de oxidação mais baixos ou em ambientes onde ele é mais reduzido, como o oxigênio da rede⁴⁹. Tal pico pode corresponder ao oxigênio associado ao suporte de carbono Vulcano e/ou espécies⁴⁹⁻⁵¹ menos oxidadas (ou reduzidas) de Pt.

Figura 11: Espectros de Oxigênio XPS de alta resolução dos eletrocatalisadores A) $\text{Pt}_{90}\text{Mo}_{10}/\text{C}$, B) $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}/\text{C}$ e C) $\text{Pt}_{70}\text{Mo}_{30}/\text{C}$.



O eletrocatalisador $\text{Pt}_{90}\text{Mo}_{10}/\text{C}$ tem uma proporção maior de espécies oxidadas, o que pode aumentar a atividade inicial da RRO, mas pode comprometer a estabilidade a longo prazo devido a potenciais problemas com a condutividade eletrônica. Já a amostra $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}/\text{C}$ oferece uma distribuição equilibrada de espécies oxidadas e menos oxidadas, otimizando potencialmente tanto a atividade quanto a estabilidade para a RRO. Entretanto, o material

Pt₇₀Mo₃₀/C tem uma proporção maior de espécies menos oxidadas, o que pode melhorar a estabilidade e a condutividade, mas pode limitar a disponibilidade de sítios ativos para RRO, reduzindo ligeiramente a atividade catalítica. Os eletrocatalisadores estudados apresentaram diferentes quantidades de espécies de oxigênio (Tabela 03).

Tabela 03: Energias de ligação e quantidades de espécies de oxigênio em eletrocatalisadores Pt_xMo_y/C.

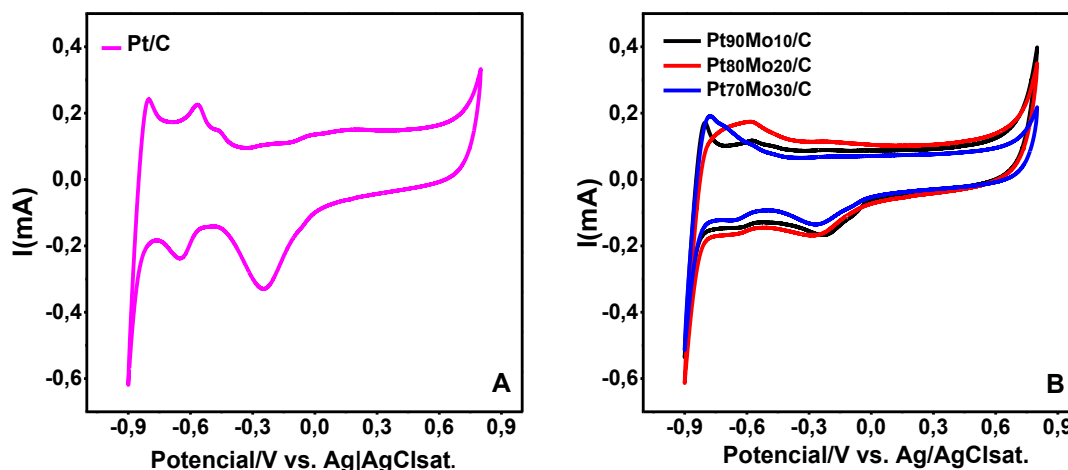
Eletrocatalisadores	Energia de ligação (eV)/ Quantidade	
Pt ₉₀ Mo ₁₀ /C	531,0 (37,1%)	532,3 (62,9%)
Pt ₈₀ Mo ₂₀ /C	531,2 (43,4%)	532,5 (56,6%)
Pt ₇₀ Mo ₃₀ /C	531,2 (59,6%)	532,6 (40,4%)

7.2. Estudos eletroquímicos

Antes de analisar a aplicação de NPs em RRO, os materiais foram analisados eletroquimicamente por meio de voltametria cíclica. Os resultados obtidos foram comparados com o material puro (Pt/C), todas as proporções atômicas foram estudadas na mesma faixa de potencial, de 0,8 V a -0,9 V vs. Ag|AgCl_{sat.}. Os resultados são observados na Figura 12. É possível notar que a presença de molibdênio interfere significativamente nas regiões de adsorção e dessorção de hidrogênio e na capacitância. A região de adsorção e dessorção de hidrogênio em Pt/C é observada entre -0,3 a -0,9 V e tem picos bem definidos. Enquanto isso, à medida que a proporção de átomos de Mo aumenta, há uma deformação dos picos de hidrogênio em NPs de Pt₉₀Mo₁₀/C, Pt₈₀Mo₂₀/C e Pt₇₀Mo₃₀/C.

A presença de molibdênio também influencia no processo redox dos óxidos na superfície dos materiais, à medida que a quantidade deste átomo aumenta, os picos se encontram na região diminuem, esta tendência também é observada na região de capacitância das NPs que vai de -0,3 a 0,4 V (Fig.12). Estes resultados sugerem que o molibdênio exerce influência na estrutura eletrônica da platina, conforme visto nos valores das energias de ligação obtidas pelo XPS, e também são corresponde com trabalhos na literatura⁴⁸.

Figura 12: Voltametria Cíclica das amostras: (a) Pt/C e (b) Pt₉₀Mo₁₀/C, Pt₈₀Mo₂₀/C e Pt₇₀Mo₃₀/C em 0,1 M KOH a 50 mV.s⁻¹.

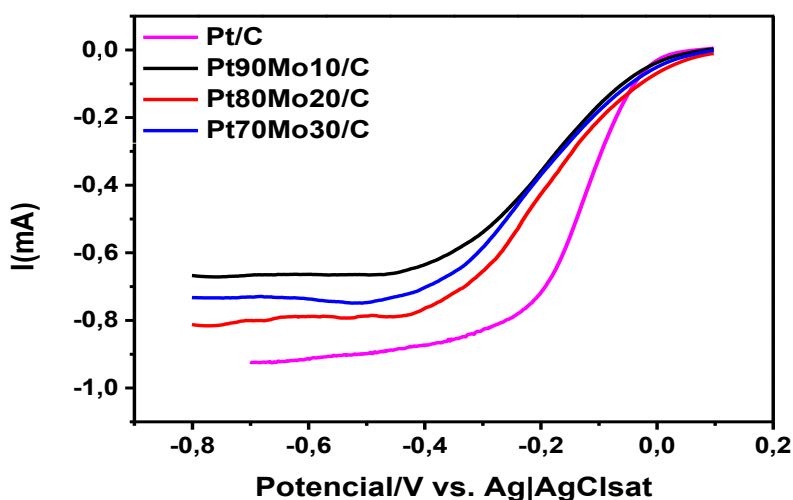


7.3. Aplicação das NPs na RRO

A RRO é uma reação importante que ocorre no compartimento positivo de uma célula de combustível. Portanto, estudar essa reação é essencial para aumentar a eficiência energética deste sistema. Assim, a curva de polarização da RRO em Pt_xMo_y/C é analisada em solução de KOH 0,1 M a 10 mV.s⁻¹ sob velocidade de rotação de 1600 rpm para todas as razões de catalisador, conforme mostrado na Figura 13. Os resultados mostram que todas as outras razões se comportam de forma semelhante ao catalisador de metal nobre, Pt/C, a redução começa em aproximadamente 0,0 V (Tabela 04), e a corrente de difusão acontece em -0,4 V em todos os catalisadores (Fig. 13).

O potencial de meia onda ($E_{1/2}$) refletindo a facilidade de redução de oxigênio em NPs é -0,155V para Pt/C, -0,230V para Pt₉₀Mo₁₀/C, -0,218V para Pt₇₀Mo₃₀/C e -0,217V para Pt₈₀Mo₂₀/C, o maior potencial de meia onda foi na razão Pt₈₀Mo₂₀/C. Portanto, os resultados comparados com Pt/C, que é o catalisador mais utilizado em células a combustível, indicam que esses materiais, especialmente, o da proporção Pt₈₀Mo₂₀/C, podem ser substitutos do material monometálico Pt/C, composto somente pelo metal nobre, reduzindo assim o custo de aplicação desses sistemas, uma vez que, a platina metálica representa um excesso do valor final de uma célula a combustível, uma vez que a quantidade de platina em NPs é ainda menor em comparação ao Pt metálico⁵².

Figura 13: Curva de polarização da RRO nas NPs Pt_xMo_y/C



Investigar a corrente energética obtida pela reação, bem como o potencial de iniciação da reação e o potencial de meia-onda ($E_{1/2}$), ou seja, o ponto médio, também é um dos fatores que indicam a eficiência da RRO. Portanto, a maior corrente energética, bem como o maior potencial de meia onda quadrada, é de NPs de $Pt_{80}Mo_{20}/C$ (Fig. 13). No entanto, é possível observar que todos os materiais têm potenciais de iniciação de reação muito próximos aos da platina metálica (Tabela 04), sugerindo excelente atividade catalítica desses materiais para a RRO.

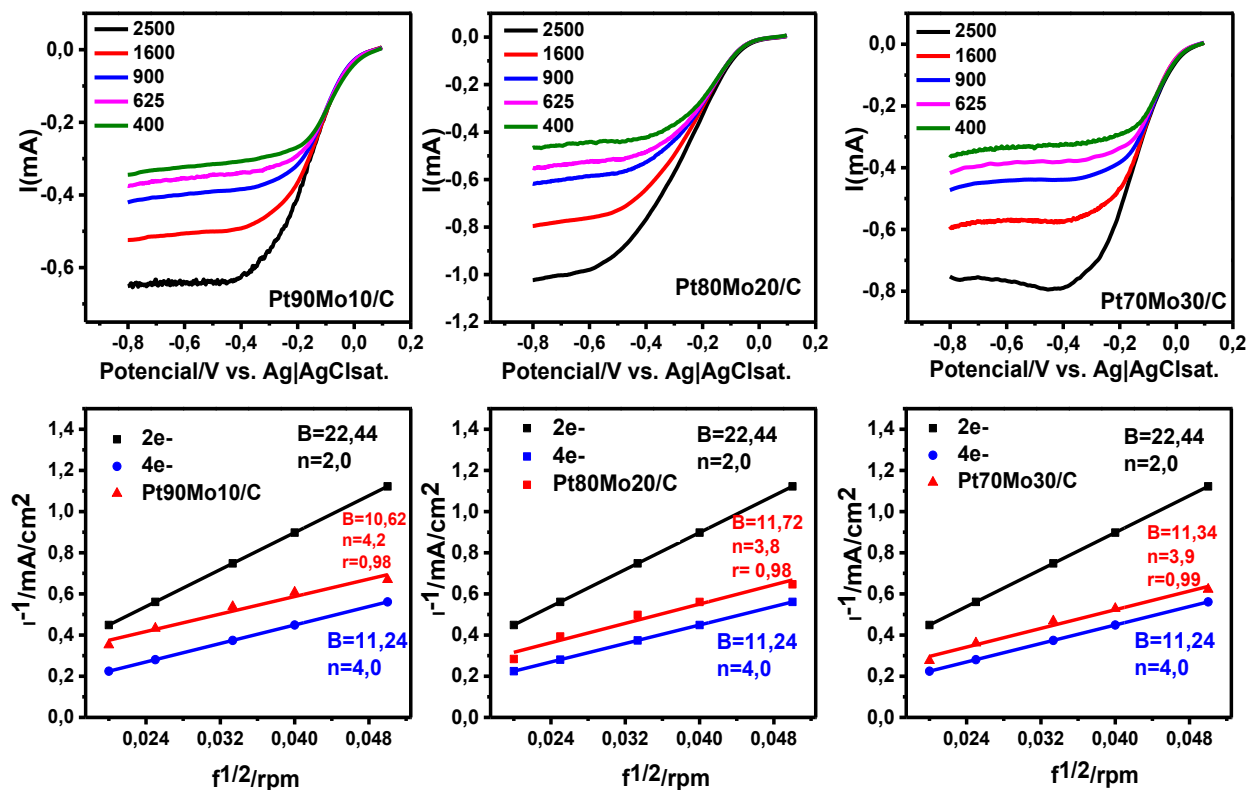
Portanto, entre os materiais formados pela combinação de platina e molibdênio, as NPs que apresentaram excelente atividade catalítica foram na proporção $Pt_{80}Mo_{20}/C$, o que mostrou que a interação química entre esses átomos possibilitou melhor adsorção de O_2 , melhorando a cinética da reação e o transporte eficiente de elétrons. Isso é observado no menor potencial de iniciação e um $E_{1/2}$ mais positivo, indicando que a presença de molibdênio altera a superfície das NPs e ativa a superfície para adsorção mais rápida da molécula de O_2 no cátodo de uma célula de combustível.

Tabela 04: Desempenho dos NPs Pt/C, Pt₉₀Mo₁₀/C, Pt₈₀Mo₂₀/C e Pt₇₀Mo₃₀/C para RRO.

NPS	POTENCIAL DE INÍCIO DA RRO (V)	CORRENTE FINAL DA RRO (mA/V)
Pt ₉₀ Mo ₁₀ /C	0,01	-0,67
Pt ₈₀ Mo ₂₀ /C	0,004	-0,86
Pt ₇₀ Mo ₃₀ /C	0,006	-0,76
Pt/C	0,01	-0,92

Além disso, o número de elétrons envolvidos na RRO foi analisado pela equação de Koutecky-Levich (KL) obtida a partir de uma curva de calibração construída por meio da RRO em diferentes faixas de velocidade de 400 a 2500 rpm (Fig. 14). O aumento da velocidade aumenta a corrente elétrica, isso acontece devido ao maior transporte de massa na superfície do eletrodo. O aumento da velocidade também melhora o suprimento de O₂, pois em velocidades maiores há uma distribuição uniforme no eletrólito que facilita a disponibilidade da solução na superfície do eletrodo. Portanto, a equação prevê o número de elétrons evoluídos na RRO, e como os resultados mostram, todos os catalisadores têm um mecanismo de reação com transferência de 4 e⁻, portanto, a RRO nos NPs forma 4OH⁻.

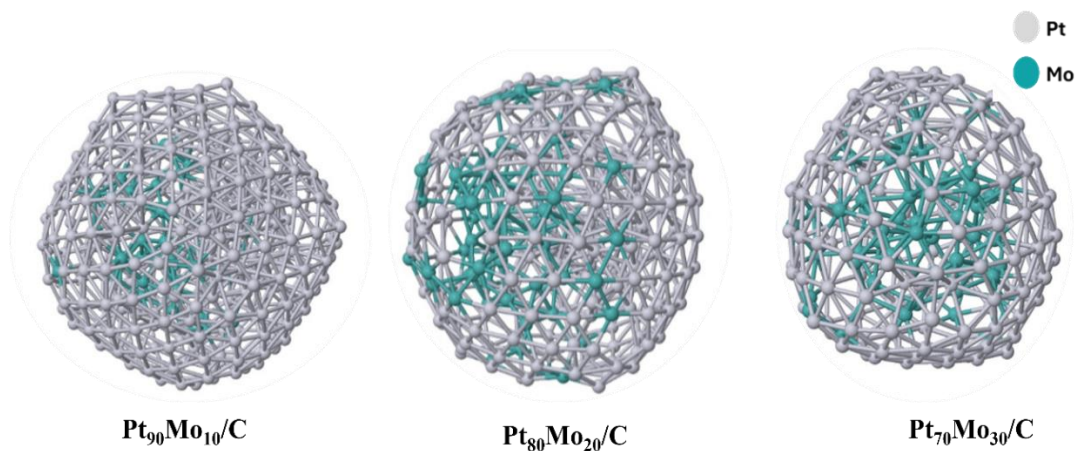
Figura 14: RRO em diferentes velocidades de varredura e curva de KL nas proporções $\text{Pt}_{90}\text{Mo}_{10}/\text{C}$; $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{70}\text{Mo}_{30}/\text{C}$.



7.4. Estudo teórico do mecanismo da RRO nas NPs $\text{Pt}_x\text{Mo}_y/\text{C}$

Um dos principais desafios relacionados à RRO consiste na compreensão do seu mecanismo reacional. Nesse contexto, a aplicação do método DFTB (*Density Functional Tight Binding*) torna-se de grande relevância, uma vez que possibilita compreender, em nível atômico, a adsorção de oxigênio na superfície das NPs e a transferência eletrônica associada ao processo. Essa abordagem teórica fornece informações fundamentais para esclarecer como as diferentes interações eletrônicas e estruturais influenciam diretamente o mecanismo da RRO. Assim, o estudo detalhado desse mecanismo, é essencial para orientar o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e seletivos. A Figura 15 apresenta a estrutura teórica das NPs $\text{Pt}_x\text{Mo}_y/\text{C}$ nas diferentes proporções avaliadas, obtida a partir dos cálculos realizados.

Figura 15: Estruturas teóricas das NPs Pt_xMo_y/C nas diferentes proporções de Pt e Mo, obtidas por cálculos baseados no método DFTB.



Dessa forma, o estudo teórico do mecanismo da reação foi conduzido a partir da comparação da interação do oxigênio na superfície das NPs em duas regiões distintas: uma composta predominantemente por platina e outra contendo átomos de molibdênio na superfície (Fig. 16). A análise da energia de barreira para as duas vias reacionais nessas regiões está apresentada na Tabela 05, evidenciando que a presença de Mo exerce influência positiva sobre a RRO. Esse resultado sugere uma diminuição da energia de barreira, indicando um efeito sinérgico nas NPs entre os átomos de Pt e Mo.

Figura 16: representação das regiões onde ocorreu a RRO nas NPs (região com átomos de Mo na superfície e região rica em átomos de Pt).

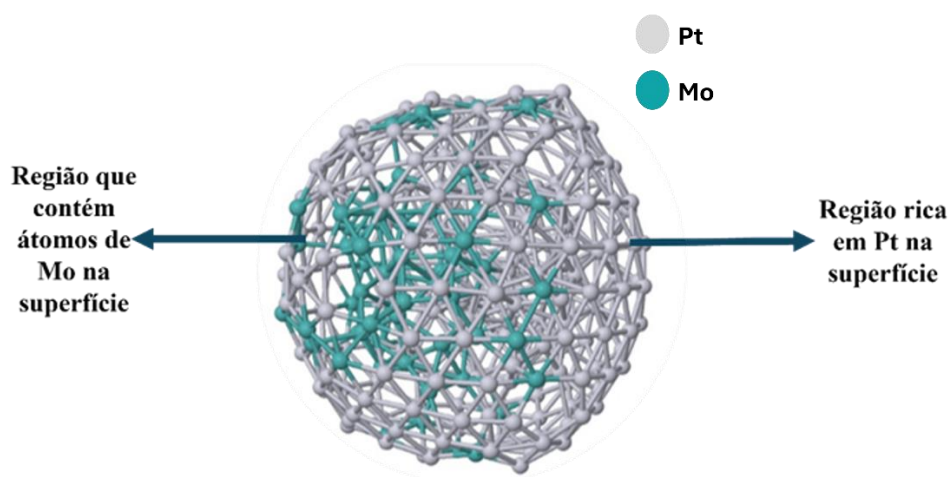


Tabela 04: Energia de ativação para as vias da RRO nas regiões rica em Pt e Mo das NPs Pt_xMo_y/C

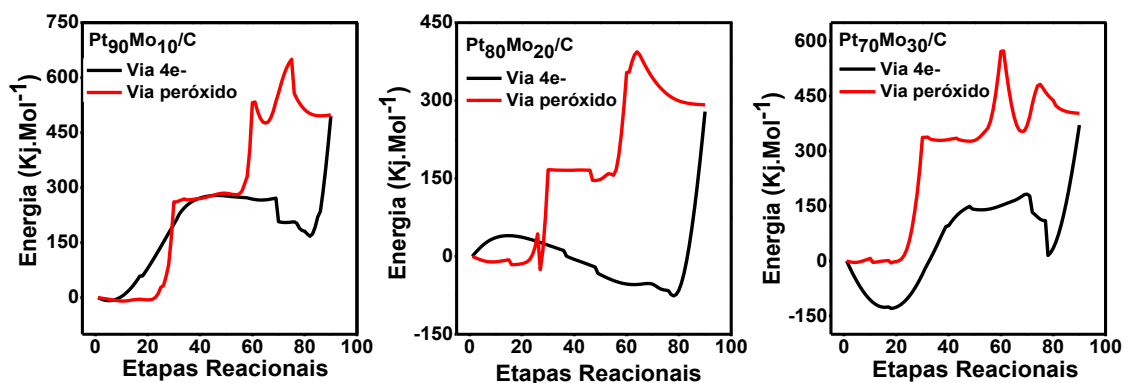
Nanopartículas	Superfície rica com átomos de Molibdênio		Superfície rica com átomos de Platina	
	Energy (E_1) Via 4e- (kJ.Mol ⁻¹)	Energy (E_1) Via Peróxido (kJ.Mol ⁻¹)	Energy (E_1) Via 4e- (kJ.Mol ⁻¹)	Energy (E_1) Via Peróxido (kJ.Mol ⁻¹)
Pt₉₀Mo₁₀/C	63,88	102,61	277,72	263, 24
Pt₈₀Mo₂₀/C	14,24	73,99	37,57	57,79
Pt₇₀Mo₃₀/C	149,26	223,32	274,26	335,37

O mecanismo da RRO em meio alcalino pode ocorrer por duas vias distintas: a via direta, em que quatro íons hidroxila (OH^-) são formados sem a presença de intermediários, ou a via indireta, na qual o peróxido atua como intermediário, podendo ser reoxidado a O_2 ou reduzido⁵³. As equações correspondentes a esse processo estão apresentadas nas Eqs. 1 a 3. Conforme indicado na Tabela 05, a menor energia de reação foi obtida para o eletrocatalisador $Pt_{80}Mo_{20}/C$, o que sugere uma maior velocidade do processo. Esse resultado é particularmente relevante, uma vez que a cinética da RRO é frequentemente lenta em determinados catalisadores, comprometendo o desempenho das células a combustível. Assim, as NPs Pt_xMo_y/C destacam-se como promissoras para aplicação como catalisadores no cátodo de células a combustível.

Além disso, os resultados obtidos para a energia de reação evidenciam não apenas a influência positiva do molibdênio na cinética da RRO, mas também a relevância de compreender como essa interação ocorre em diferentes regiões da superfície das NPs. Nesse sentido, a Figura 17 apresenta a análise do processo reacional em uma região rica em átomos de platina, considerando que a região *shell* das NPs é constituída majoritariamente por esse metal, conforme indicado pelos resultados experimentais. Observa-se, portanto, que a menor energia de ativação corresponde ao eletrocatalisador $Pt_{80}Mo_{20}/C$ (Tabela 05), cuja via

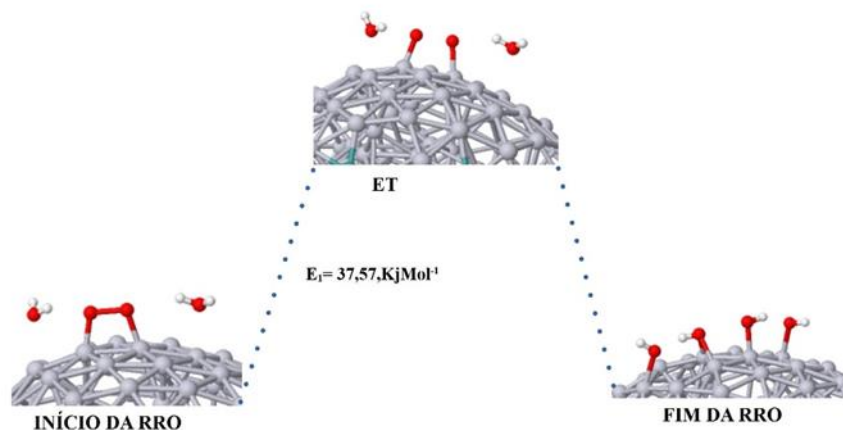
preferencial é a direta ($4e^-$, linha preta), comportamento igualmente verificado para todas as demais proporções avaliadas.

Figura 17: Mecanismo da RRO nas NPs $Pt_{90}Mo_{10}/C$, $Pt_{80}Mo_{20}/C$ e $Pt_{70}Mo_{30}/C$ em uma região rica em átomos de Pt



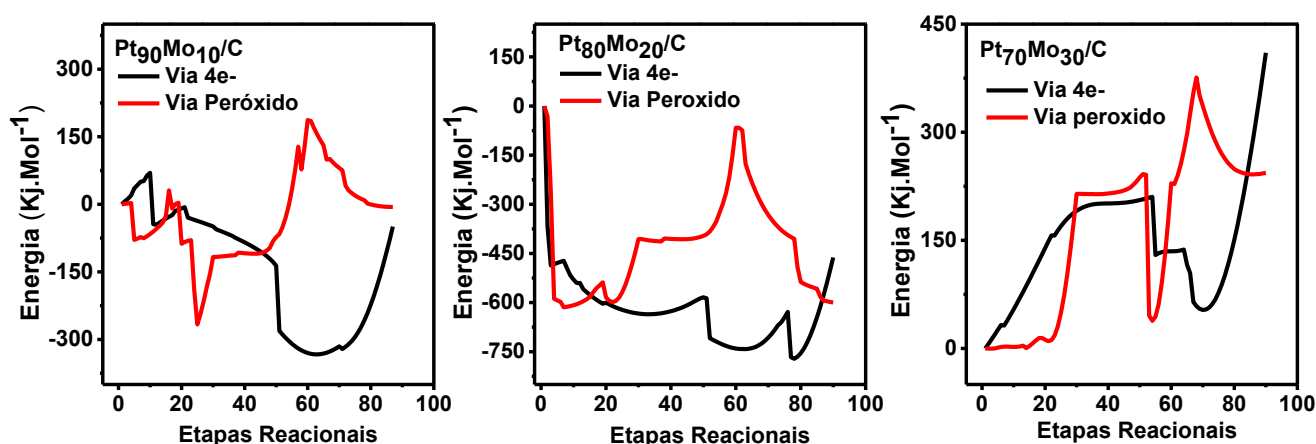
A representação teórica do mecanismo reacional para a composição $Pt_{80}Mo_{20}/C$, analisada em uma região superficial rica em átomos de platina, revela a ocorrência de apenas um estado de transição (Fig. 18). Nesse processo, observa-se inicialmente a quebra da ligação O–O, acompanhada pela redução dos prótons provenientes de duas moléculas de água adsorvidas na superfície da nanopartícula, resultando na formação de espécies do tipo Pt–O. Em seguida, essas espécies evoluem para a geração do produto final, $4 OH^-$. Tal comportamento confirma que a reação se desenvolve preferencialmente pela via direta de quatro elétrons ($4e^-$), considerada mais eficiente por não envolver intermediários, como o peróxido, que poderiam comprometer a seletividade e a velocidade do processo

Figura 18: Mecanismo reacional para a NPs $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}/\text{C}$ em uma superfície rica em Pt via direta.



Dessa forma, a mesma análise foi feita em regiões com a presença de átomos de Mo na superfície das NPs, pois para que ocorra o processo de redução, o oxigênio deve ser adsorvido na superfície metálica (Fig. 19), onde se observa que a via preferencial é a direta ($4e^-$, linha preta), comportamento igualmente verificado para todas as demais proporções avaliadas.

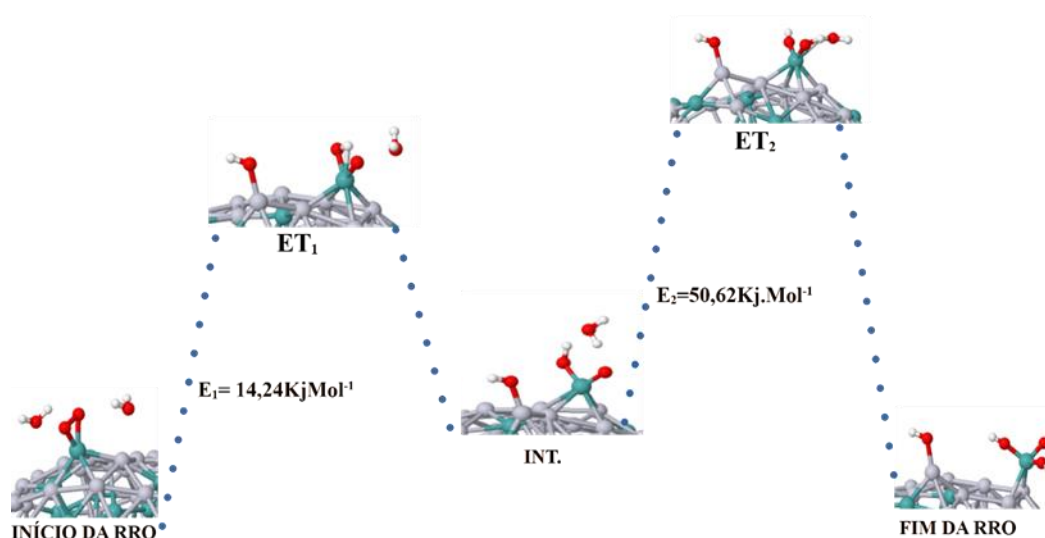
Figura 19: Mecanismo da RRO nas NPs $\text{Pt}_{90}\text{Mo}_{10}/\text{C}$, $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{70}\text{Mo}_{30}/\text{C}$ em uma região com átomos de Mo na superfície



De acordo com o modelo de adsorção há uma tendência no número de elétrons envolvidos na reação, por exemplo, há três modelos em que o O_2 pode se adsorver na superfície, Modelo de Griffith, Pauling e Ponte (Fig. 2), os modelos de Griffith e Pauling envolvem, em geral, 4 elétrons, e essas adsorções podem ocorrer de forma simultânea e a predominância de

um dos processos vai depender dos sítios ativos do eletrocatalisador¹⁸, logo observa-se nas Figuras 18 e 20 que o modelo para a RRO na superfície da nanopartícula Pt₈₀Mo₂₀/C foram de Griffith e Ponte, o que corrobora com o resultado experimental que indica que a transferência eletrônica da reação é de 4 e⁻. Dessa forma, a NPs Pt₈₀Mo₂₀/C apresentou o melhor resultado para RRO, os resultados teóricos obtidos corroboram os experimentais, pois essa NPs apresentou menor energia de barreira e menor potencial de início, e, portanto, melhor velocidade reacional.

Figura 20: Mecanismo da RRO na proporção Pt₈₀Mo₂₀/C em uma região que contém átomos de Mo na superfície



O mecanismo reacional descrito na Figura 20 mostra que na primeira etapa da RRO, duas moléculas de água (H₂O) no estado líquido e uma molécula de O₂ são colocadas em contato com a amostra. Portanto, no mecanismo observa-se que a molécula de oxigênio é adsorvida na NPs diretamente no átomo de Mo disponível na superfície; posteriormente, o estado de transição (ET₁) é gerado, onde uma das moléculas de água se ligam ao átomo de Mo e Pt na superfície do catalisador; logo após, há uma nova conformação entre os ligantes e a superfície do eletrocatalisador formando um intermediário de reação o O-Mo-OH. No entanto, uma das moléculas de água ainda não interfere na reação, após essa conformação, um segundo estado de transição (ET₂) é gerado com a participação da segunda molécula de água que se liga ao átomo de molibdênio formando H-O-H-O-Mo-O-H; A reação procede e há uma nova configuração nos ligantes do átomo Mo gerando os produtos finais Mo-3OH⁻ e Pt-OH⁻. Portanto, de acordo com os resultados, a reação RRO em Nps Pt₈₀Mo₂₀/C é fortemente influenciada pelos átomos de molibdênio na superfície.

8.0. CONCLUSÕES PARCIAIS

As NPs estudadas neste trabalho demonstraram excelente desempenho como catalisadores para a RRO quando comparadas ao catalisador comercial de Pt/C. Entre as amostras avaliadas, a composição Pt₈₀Mo₂₀/C apresentou o melhor resultado, exibindo potencial de iniciação e densidade de corrente muito próximos aos obtidos para a platina pura. Além disso, no estudo do mecanismo da RRO, essa mesma proporção apresentou a menor energia de barreira, o que indica maior velocidade de reação, uma vez que a energia de ativação é reduzida.

O mecanismo proposto revelou que a transferência de elétrons ocorre preferencialmente pela via de quatro elétrons (4e⁻), característica desejável para a conversão eficiente de oxigênio em água. As simulações também evidenciaram a participação ativa dos átomos de molibdênio durante a RRO, uma vez que os produtos da reação, como o grupo -OH, são formados em sítios contendo Mo.

Esses resultados destacam a importância do molibdênio na modificação eletrônica e estrutural da platina, favorecendo a adsorção e a redução do oxigênio de forma mais eficiente. Assim, a forte interação entre os átomos de Mo e Pt contribui significativamente para o aprimoramento da atividade e da estabilidade catalítica, tornando as NPs de Pt-Mo promissoras para aplicação como catalisadores de cátodo em células a combustível.

NPS TRIMETÁLICAS

CAP. 02: SESSÃO 03

9.0. NPs TRIMETÁLICAS $Pt_xRh_ySn_z/C$ APLICADAS À REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO

9.1. INTRODUÇÃO

Entre as estratégias mais estudadas está a utilização de NPs trimetálicas, nas quais diferentes metais atuam de forma sinérgica. O sistema Pt–Rh–Sn tem se destacado, pois combina a alta atividade da platina, a capacidade do ródio de impedir a contaminação da Pt no processo reacional e o papel do estanho de favorecer a adsorção do O_2 . Dessa forma, a investigação de NPs Pt–Rh–Sn em diferentes proporções torna-se fundamental para compreender o efeito de cada metal e otimizar a composição. Estudos demonstram que o balanço adequado entre os três elementos resulta em maior atividade e durabilidade, consolidando esses sistemas como candidatos promissores para aplicação prática em células a combustível⁵⁵⁻⁵⁷.

Portanto, de acordo com esses estudos essa combinação é eficiente para esse catalisador ser utilizado no ânodo de Células a Combustível, portanto objetivo desse estudo é explorar a atividade catalítica dessas NPs trimetálicas, de forma que o mesmo catalisador possa ser usado nos compartimentos positivos e negativos de uma célula a combustível sem perder a eficiência das reações de geração de energia. De modo geral, o ródio (Rh) e a platina (Pt) possuem propriedades semelhantes, pois são metais de transição, localizados nos grupos 9 e 10, respectivamente, já o estanho (Sn) está localizado no grupo 14 (família do carbono), e a combinação desses átomos pode gerar um efeito sinergia aumentando a sua eficiência catalítica como está descrito na Tabela 02.

10.0. METODOLOGIA

10.1. Materiais e Métodos

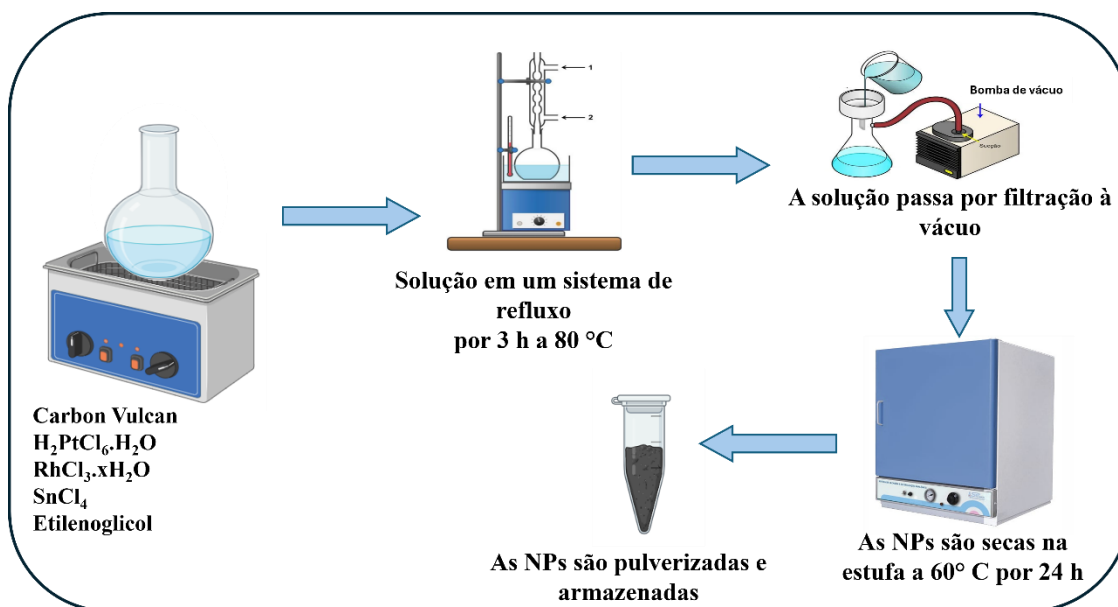
Os materiais utilizados como o hexacloroplatinato de hidrogênio hexahidratado ($H_2PtCl_6.6H_2O$) e Cloreto de ródio III ($RhCl_3.xH_2O$) foram obtidos pela Sigma Aldrich, já o Cloreto de Estanho IV ($SnCl_4$) foi adquirido pela Merck. O Carbon Vulcan XC-72 utilizado como suporte das NPs foi adquirido pela *Cabot Corporation*; ácido nítrico 64% (HNO_3) utilizado para tratamento do suporte foi adquirido pela VETEC e o etileno glicol ($C_2H_6O_2$ 99,5%) obtido da Isofar.

10.2. Síntese das NPs

As sínteses das NPs $\text{Pt}_{90}\text{Rh}_5\text{Sn}_5/\text{C}$, $\text{Pt}_{80}\text{Rh}_{10}\text{Sn}_{10}/\text{C}$, $\text{Pt}_{80}\text{Rh}_5\text{Sn}_{15}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{80}\text{Rh}_{15}\text{Sn}_5/\text{C}$ foram realizadas pelo método poliol, conforme a metodologia descrita anteriormente⁵⁸. Inicialmente, o suporte de carbono Vulcan, previamente tratado com solução de ácido nítrico (HNO_3) 5 M, foi disperso em etilenoglicol. Em seguida, adicionaram-se as quantidades correspondentes dos precursores metálicos $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, RhCl_3 e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, submetendo-se a mistura à ultrassonicação por 10 minutos, a fim de favorecer a solubilização dos sais metálicos. Posteriormente, a suspensão foi transferida para um sistema de refluxo composto por manta aquecedora (Quimes, Q-32A24), condensador de bolas (Pyrex, 400 mm) e termômetro (Incoterm), sendo mantida sob aquecimento a 80°C por três horas.

Em seguida, a mistura foi filtrada em uma bomba a vácuo (Tecnal TE-0581) utilizando um filtro de celulose (membrana nitrato de celulose Ester MFS poro $0,45\ \mu\text{m}$, diâmetro 47 mm) e lavada com água deionizada para retirar o excesso do cloreto. Após a lavagem, os sólidos obtidos foram secos por 24 h em uma estufa a 60°C . A Figura 21 representa o esquema de síntese das NPs $\text{Pt}_x\text{Rh}_y\text{Sn}_z/\text{C}$.

Figura 21: Resumo de síntese das NPs $\text{Pt}_x\text{Rh}_y\text{Sn}_z/\text{C}$

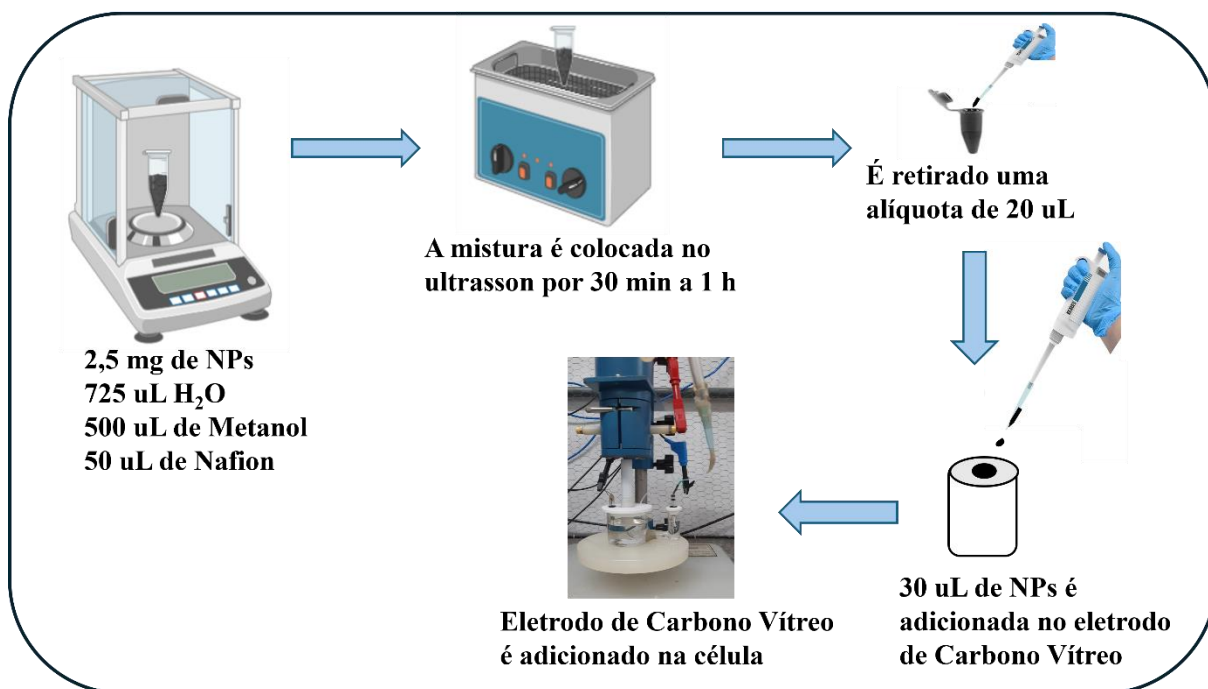


10.3. Preparação do eletrodo

A preparação do eletrodo ocorre da seguinte forma: 2,5 mg de cada catalisador foram suspensos em $725\ \mu\text{L}$ de água deionizada, $500\ \mu\text{L}$ de metanol e $50\ \mu\text{L}$ de Nafion. A mistura foi colocada em um banho ultrassônico por 30 min para homogeneização antes da utilização. Após

esse período, 30 μl da suspensão foram adicionados ao Eletrodo de Carbono Vítreo (GCE). Após a secagem, o eletrodo era parte de uma célula eletroquímica de três eletrodos: o eletrodo de referência era o de Ag|AgCl (KCl 3 M), o eletrodo de trabalho era o GCE modificado e o contador era uma folha de Pt. A Figura 22 representa o esquema de preparação dos eletrodos de trabalho a partir das NPs trimetálicas.

Figura 22: Resumo da preparação do eletrodo de trabalho



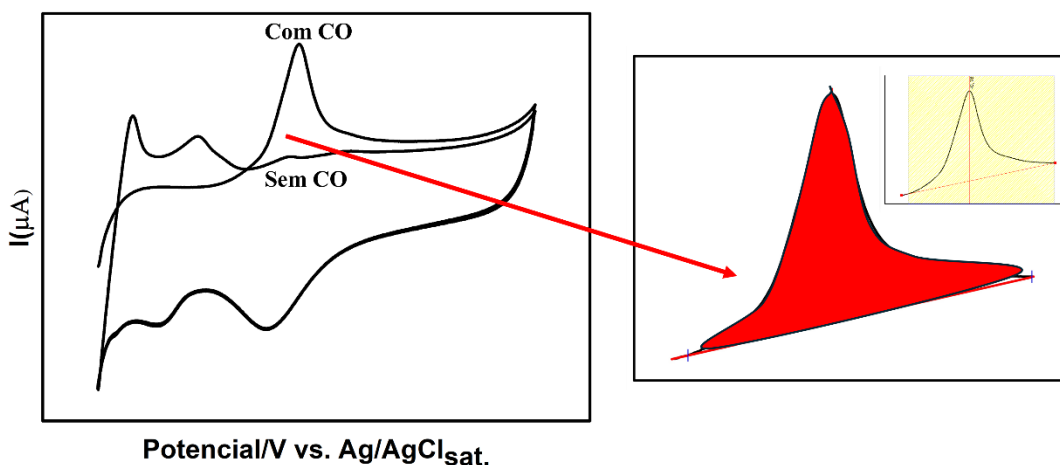
10.4. Medida da área ativa do eletrodo

A área eletroquimicamente ativa dos eletrodos $\text{Pt}_y\text{Rh}_y\text{Sn}_z/\text{C}$ foi determinada por meio da técnica de adsorção de CO (*stripping* de CO), utilizando-se uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos: eletrodo de trabalho, platina como contraeletrodo e eletrodo de referência Ag|AgCl_{sat}. A preparação do eletrodo de trabalho seguiu o procedimento descrito na seção anterior.

Para a análise, a célula foi inicialmente purgada com N_2 por aproximadamente 15 minutos, a fim de promover a desoxigenação do sistema. Em seguida, realizou-se uma varredura de potencial na faixa de $-0,9$ a $0,7$ V, a uma velocidade de 50 mV.s^{-1} . Posteriormente, a célula foi purgada com CO por 3 minutos, sendo novamente submetida a purga com N_2 por 6 minutos para remover possíveis traços de CO não adsorvido na superfície do catalisador. Após esse

procedimento, efetuou-se nova varredura de potencial, permitindo a obtenção do perfil eletroquímico referente à oxidação do CO previamente adsorvido^{58,59}.

Figura 23: Cálculo da área ativa das NPs trimetálicas



A área eletroativa foi determinada usando a Equação 18. Onde A é a área eletroativa dos catalisadores, QCO corresponde a carga de Stripping de CO (que é obtida pela razão da área integrada pela velocidade de varredura da medida) e $420 \mu\text{C cm}^{-2}$ é a energia envolvida no processo de adsorção/dessorção de uma monocamada de CO na superfície de platina (Figura 23)

$$A = \frac{QCO}{420\mu\text{C.cm}^{-2}} \quad \text{Equação 15}$$

10.5. Medidas eletroquímicas da RRO

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando uma célula eletroquímica de três eletrodos, com o eletrodo de trabalho rotatório, conectada a um equipamento Autolab PGSTAT 302N e acoplado a um computador com o software NOVA 2.0. A avaliação da RRO foi realizada em uma solução de KOH 0,1 M. A faixa de potencial foi de 0,1 a -0,6 V com velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} . Já o perfil voltamétrico dos catalisadores foi obtido sob saturação de nitrogênio em um potencial de 0,7 a -0,9 V a 50 mV.s^{-1} . E a análise do número de elétrons (dois ou quatro) da RRO foi analisada em diferentes velocidades de rotação: 400 rpm, 625 rpm, 900 rpm, 1600 rpm e 2500 rpm. Nesse sentido, foi utilizada a equação de Koutecky-Leevich^{44,45}:

$$\frac{1}{t} = \frac{1}{ik} + \frac{1}{id} \quad \text{Equação 16}$$

Onde ik é a corrente cinética e id é a corrente de difusão, obtida através da equação de Levich:

$$id = 0,30nFAD^{2/3}Cov^{-1/6}\omega^{1/2} = nB\omega^{1/2} \quad \text{Equação 17}$$

Onde n é o número de elétrons transferidos na reação, F é a constante de Faraday igual a $96,485 \text{ C.Mol}^{-1}$, A é a área do eletrodo igual a $0,2 \text{ cm}^2$, C_o é a solubilidade do oxigênio ($O_2 = 1,103 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), D é o coeficiente de difusão do oxigênio ($O_2 = 1,76 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), ν é a viscosidade cinemática ($1,01 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e ω é a velocidade de rotação na qual a reação ocorre. Portanto, ik pode ser calculado a partir da interseção do gráfico I - $\omega^{-1/2}$.

10.6. Caracterização físico-química das amostras

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-x (DRX) para avaliar as estruturas cristalinas de cada proporção dos nanomateriais, utilizando um difratômetro Bruker D8 Advance, com tubo de radiação $\text{CuK}\alpha$ operando a $40 \text{ kV}/40 \text{ mA}$ com os seguintes parâmetros na faixa de 10° – 100° (2θ), com passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de $0,5 \text{ s}$.

Já a análise da composição atômica foi feita por meio da técnica de absorção atômica (AAS) de chama atômica usando um espectrômetro do modelo Shimadzu GFA-EX7i (Kyoto, Japão), e para esta análise o espectrômetro de absorção foi equipado com sistema nebulizador pneumático e as lâmpadas de cátodo oco de Pt, Rh e Sn foram utilizadas.

10.7. Construção dos modelos quânticos das NPs $\text{Pt}_x\text{Rh}_y\text{Sn}_z$ -Método DFTB

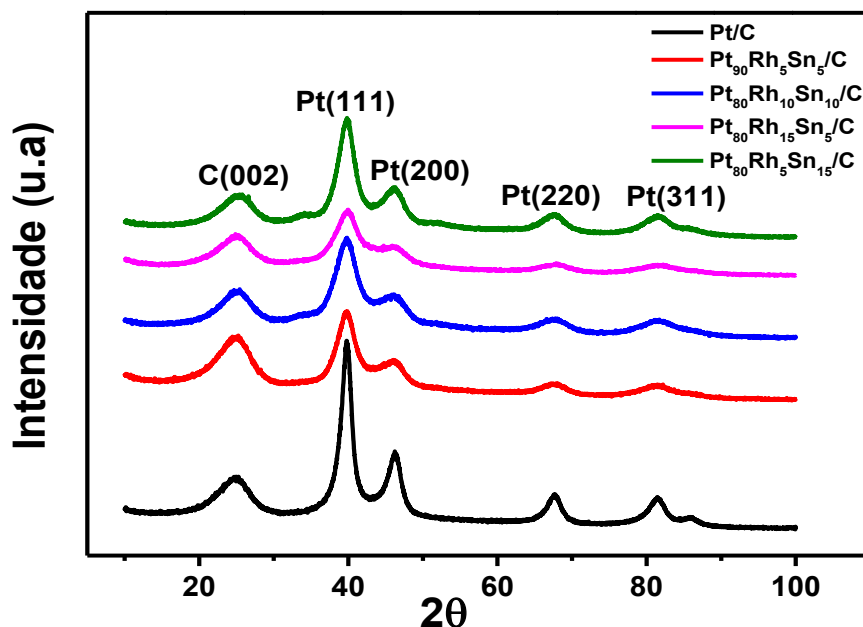
As otimizações de geometrias das NPs foram realizadas por meio de DFTB (*Density Functional Tight-Binding*) usando o hamiltoniano GFN1-xTB do método xTB conforme implementado no software xTB versão 6.7. O estudo do mecanismo de RRO foi realizado por meio da curva de plotagem PES, com 120 pontos, cada etapa foi feita com otimização de geometrias usando o mesmo método e nível para estruturas isoladas. De modo que os átomos de Pt foram fixados, de acordo com os resultados observados no DRX onde não foram encontrados picos de Rh e Sn. Em cada nanopartícula, o número de átomos é de 200 átomos, aproximadamente, e a quantidade de ródio e estanho, assim como de platina foi usada de acordo com os resultados obtidos da AAS.

11.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO

11.1. Análise da composição química das NPs

Os DRXs para os eletrocatalisadores estão exibidos na Figura 24 e comparados com o catalisador de platina, Pt/C, portanto, é possível observar que todos os materiais possuem picos característicos dos átomos de Pt referentes à estrutura cúbica de face centrada (FCC)⁶⁰. É observável ainda que todas as proporções dos nanomateriais apresentam os mesmos picos característicos da Pt nos planos (111), (200), (220) e (311)^{55,56}, e não há nenhuma indicação de picos referentes a outros átomos, como Ródio e Estanho. Isso pode ocorrer devido os picos referentes aos átomos de Rh possuírem similaridade com os parâmetros de rede da platina, por isso, não é possível discernir os picos específicos ao ródio⁵⁵. Igualmente, não é possível identificar os picos relacionados a átomos de Sn, isso pode acontecer em decorrência do tamanho pequeno dessas partículas e menor proporção quando comparadas aos átomos Pt^{55,56}.

Figura 24: Difratomogramas de raios-x das Nps Pt/C , Pt₉₀Rh₅Sn₅/C , Pt₈₀Rh₁₀Sn₁₀/C e Pt₈₀Rh₅Sn₁₅/C



Na Figura 24, o primeiro pico observado é atribuído ao carbono (002), correspondente ao suporte das NPs. Os difratogramas também evidenciam uma diminuição da intensidade do pico característico da Pt (111) à medida que se modificam as proporções das NPs Pt_xRh_ySn_z/C. Esse comportamento sugere que, embora não seja possível identificar a presença de Rh e Sn

pela difração de raios-x, há a formação de NPs trimetálicas, conforme observado na literatura^{55,56}.

Entretanto, a presença de ródio e estanho foi confirmada por meio da análise de absorção atômica (AAS), resultados apresentados na Tabela 06. Essa técnica baseia-se na absorção de radiação eletromagnética por átomos no estado gasoso, permitindo a quantificação precisa dos elementos metálicos presentes na amostra. Portanto, a AAS possibilitou avaliar a proporção de cada metal resultante da combinação entre Pt, Rh e Sn, em concentrações de ordem de ppm. Os resultados obtidos indicaram que as composições experimentais apresentam boa concordância com as proporções nominais propostas, confirmando a incorporação efetiva dos três metais na estrutura das NPs.

Além disso, foi avaliada a área ativa dos eletrodos por meio da adsorção de CO, o resultado da Platina monometálica foi de 4,5 cm², e os resultados para todas as proporções dos trimetálicos Pt-Rh-Sn/C foram maiores, ou seja, há uma efeito da composição atômica na área dos eletrodos, especialmente, quando aumenta a quantidade de átomos de Sn, as proporções que tem maiores áreas são Pt₈₀Rh₁₀Sn₁₀/C que apresenta uma semelhança entre as proporções de estanho e ródio, 11,2% e 14,5%, respectivamente, ou seja, há uma contribuição de ambos os átomos para o aumento da área ativa, e a aplicação de NPs trimetálicos na RRO pode ser eficiente e eficaz, visto que a redução de oxigênio acontece na superfície do eletrodo e consequentemente uma maior área ativa pode contribuir significativamente para a cinética dessa reação^{61,62}.

Tabela 05: Proporção atômica das NPs Pt₉₀Rh₅Sn₅/C, Pt₈₀Rh₁₀Sn₁₀/C, Pt₈₀Rh₁₅Sn₅/C e Pt₈₀Rh₅Sn₁₅/C

NPs	COMPOSIÇÃO			Área ativa do eletrodo (cm ²)
	Pt (%)	Rh (%)	Sn (%)	
Pt₉₀Rh₅Sn₅/C	84,17	7,29	8,53	10,04
Pt₈₀Rh₁₀Sn₁₀/C	74,22	11,20	14,57	10,88
Pt₈₀Rh₁₅Sn₅/C	75,34	18,89	8,38	9,76
Pt₈₀Rh₅Sn₁₅/C	72,71	5,08	19,56	8,80

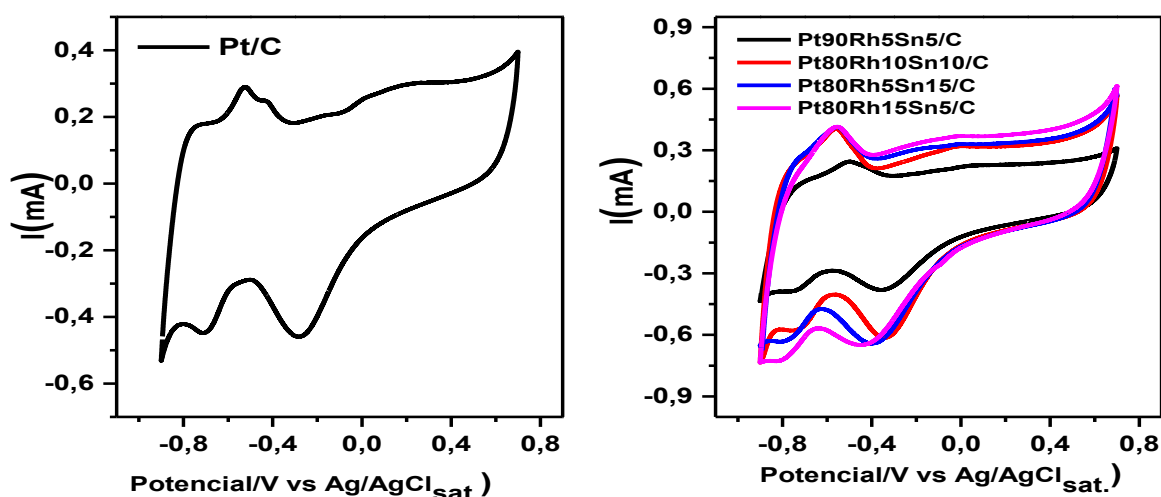
11.2. Caracterização eletroquímica

Os nanomateriais foram analisados eletroquimicamente por meio de voltametria cíclica. Os resultados obtidos foram comparados com a platina monometálica (Pt/C), todas as

proporções atômicas foram estudadas na mesma faixa de potencial, de 0,7 V a -0,9 V vs. Ag|AgCl_{sat}. Os resultados são exibidos na Figura 25, portanto, é possível observar que o aumento da quantidade de átomos de Rh e Sn influencia no aumento da região de adsorção e dessorção de hidrogênio (-0,3 a -0,9V), bem como na camada capacitiva (-0,34 a 0,05V), todos os picos dessas regiões estão bem definidos. À medida que a proporção de átomos de Rh e Sn aumenta, há uma maior intensidade nos picos de hidrogênio em NPs de Pt₈₀Rh₁₀Sn₁₀/C, Pt₈₀Rh₁₅Sn₅/C e Pt₈₀Rh₅Sn₁₅/C. Isso ocorre porque os átomos de ródio apresentam as mesmas faces de Pt (Fig. 24) e consequentemente há maior adsorção de hidrogênio. Esses resultados também foram encontrados na literatura ⁶³.

A presença de estanho e do ródio também influenciam no processo redox dos óxidos na superfície dos materiais, à medida que as quantidades destes átomos aumentam, os picos se encontram na região também aumenta, isso porque há uma maior formação de óxidos na superfície, principalmente pelo estanho que está em forma de óxido, uma vez que à proporção que apresenta maior quantidade de platina e menor quantidade de Sn e Rh tem um perfil semelhante a platina monometálica. Estes resultados sugerem que há efeito eletrônico entre os átomos de ródio e estanho, o que pode contribuir para o aumento da eficiência catalítica desses materiais.

Figura 25: Voltametria cíclica registrada em meio de KOH 0,1 M para as NPs suportadas Pt_xRh_ySn_z/C em comparação com o catalisador Pt/C.

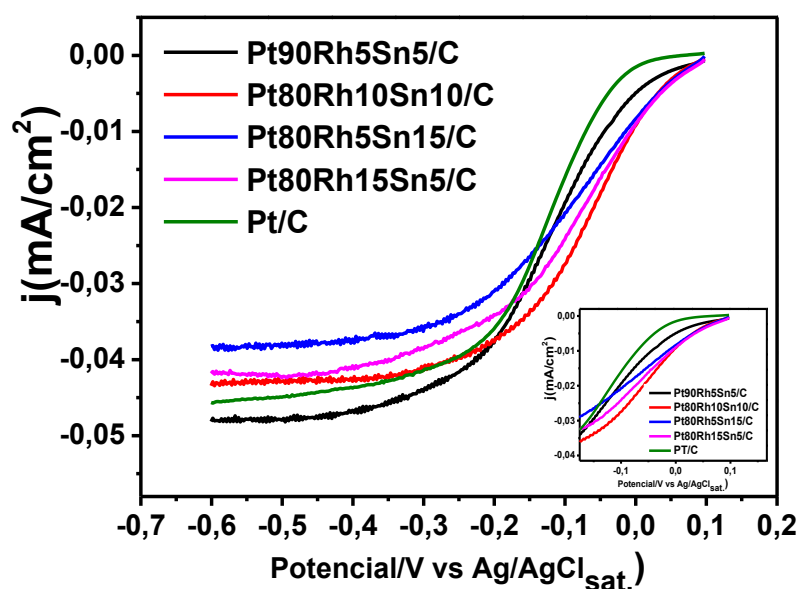


11.3. Aplicação das NPs na RRO

A RRO em superfícies metálicas é uma reação multi-eletrônica que apresenta uma cinética mais lenta comparada à eletrooxidação de álcoois nas Células a Combustível. Portanto, é imprescindível o uso de catalisadores para aumentar a velocidade dessa reação. Diante disso, as informações sobre a

aplicação de NPs trimélicos ($\text{Pt}_x\text{Rh}_y\text{Sn}_z/\text{C}$) estão disponíveis na Figura 26, portanto, é possível observar que a RRO acontece de forma mais rápida nas NPS trimetálicas. Assim, a curva de polarização da RRO em $\text{Pt}_x\text{Rh}_y\text{Sn}_z/\text{C}$ é aplicada em solução de KOH 0,1 M a $0,01 \text{ V.s}^{-1}$ sob velocidade de rotação de 1600 rpm para todas as razões de catalisador. Os resultados mostram que todas as outras razões se comportam de forma semelhante ao catalisador de metal nobre, Pt/C, a redução começa em aproximadamente 0,0 V, e a corrente de difusão acontece em 0,3 V em todos os catalisadores (Fig. 26).

Figura 26: RRO sobre as NPS $\text{Pt}_x\text{Rh}_y\text{Sn}_z/\text{C}$ e Pt/C



A investigação da corrente obtida na reação, bem como do potencial de iniciação, constitui um dos parâmetros fundamentais para avaliar a eficiência da RRO. Entre as amostras estudadas, a maior corrente foi observada para a proporção $\text{Pt}_{90}\text{Rh}_5\text{Sn}_5/\text{C}$, cujo potencial de início ocorre no mesmo valor registrado para o catalisador comercial Pt/C. Esse resultado pode estar relacionado ao maior teor de platina presente nessa amostra. Entretanto, nota-se que as demais composições também apresentam potenciais de iniciação bastante próximos ao da platina metálica, o que sugere elevada atividade catalítica em todos os casos.

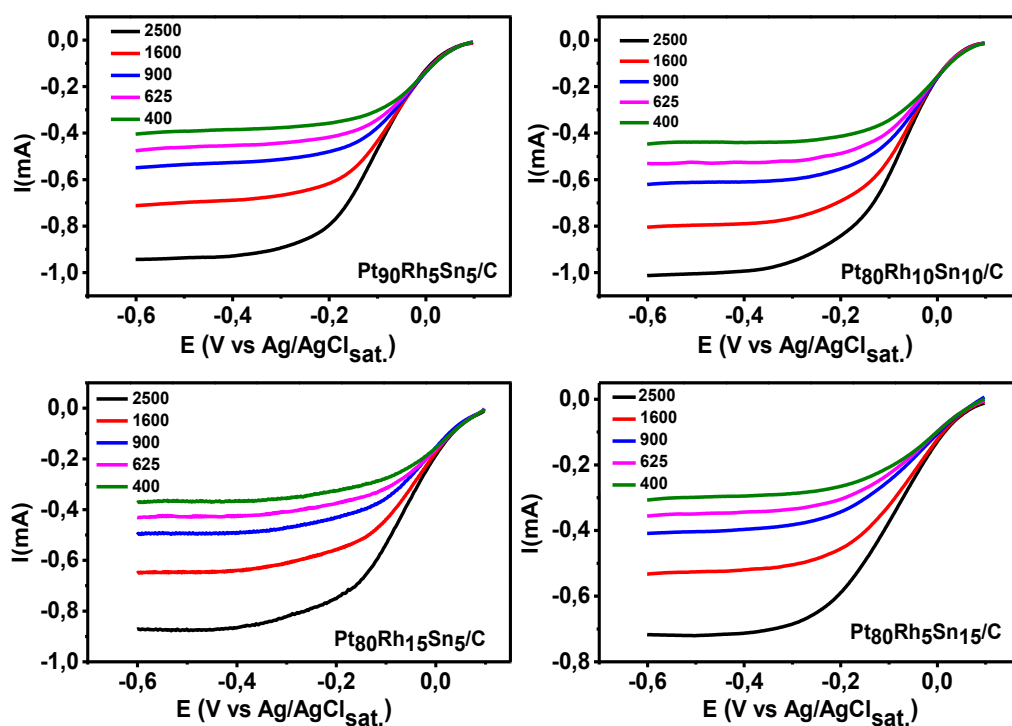
De forma geral, os materiais formados pela combinação de platina, ródio e estanho apresentaram desempenho satisfatório, com destaque para a proporção $\text{Pt}_{80}\text{Rh}_{10}\text{Sn}_{10}/\text{C}$. A presença de múltiplos metais na superfície do catalisador favorece efeitos sinérgicos que resultam em modificações eletrônicas e estruturais da platina, reduzindo a energia de adsorção de espécies intermediárias e promovendo a cinética da reação. Além disso, a incorporação de

ródio e estanho pode diminuir o efeito de envenenamento da superfície catalítica por espécies como o CO, aumentando a durabilidade do material.

Assim, os resultados sugerem que as NPs trimetálicas não apenas mantêm a atividade catalítica comparável à Pt/C, como também oferecem vantagens adicionais, como melhor utilização da platina, maior eficiência no transporte de elétrons e melhoria nos processos de adsorção e dessorção do O₂. Tais características reforçam a relevância dessas composições como alternativas promissoras para a RRO em sistemas eletroquímicos de energia.

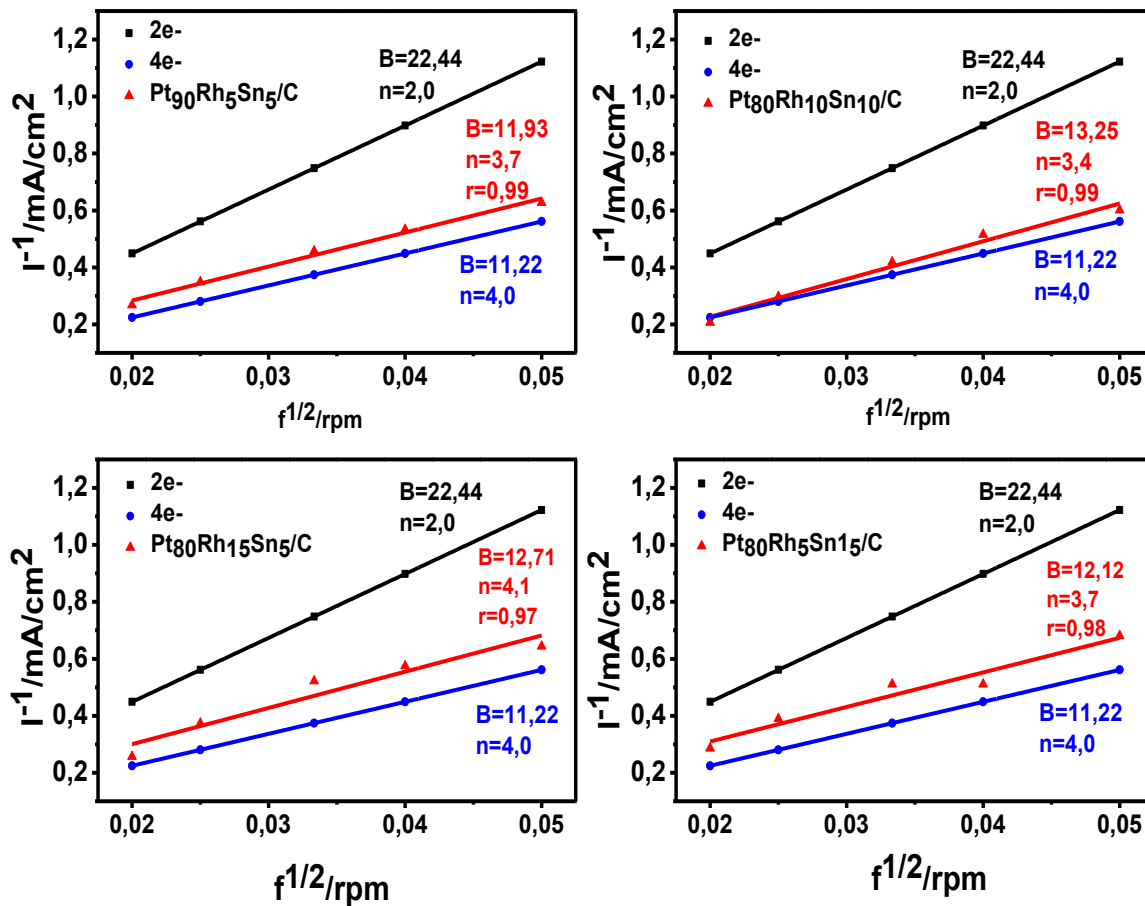
Além desses parâmetros, a quantidade de elétrons envolvidos na RRO foi analisada pela equação de Koutecky-Levich (KL) obtida a partir de uma curva de calibração construída por meio da RRO em diferentes faixas de velocidade, de 400 a 2500 rpm (Fig. 27). Na imagem é possível perceber que a velocidade em 2500 rpm, apresenta maior densidade de corrente, pois o transporte de massa na superfície do eletrodo aumenta com o aumento da rotação. Para mais, o aumento da velocidade também melhora o suprimento de O₂, pois em velocidades maiores há uma distribuição uniforme no eletrólito que facilita a disponibilidade da solução na superfície do eletrodo.

Figura 27: RRO em diferentes velocidades nas NPS trimetálicas em KOH 0,1M



Dessa forma, a partir da curva de polarização em diferentes velocidades de varredura (Fig.27), faz-se uma curva de calibração para averiguar o número de elétrons envolvidos na reação em um determinado potencial, no caso das NPs, as correlações foram realizadas em 0,25 V para a $\text{Pt}_{80}\text{Rh}_{15}\text{Sn}_5/\text{C}$ e 0,3 V para as demais proporções (Fig. 28). Portanto, observa-se que todos os materiais apresentam um mecanismo reacional que envolve a troca de $4e^-$, visto que os resultados obtidos foram: $3,7 e^-$ para $\text{Pt}_{90}\text{Rh}_5\text{Sn}_5/\text{C}$; $3,4 e^-$ para $\text{Pt}_{80}\text{Rh}_{10}\text{Sn}_{10}/\text{C}$; $4,1e^-$ para $\text{Pt}_{80}\text{Rh}_{15}\text{Sn}_5/\text{C}$ e $3,4e^-$ para $\text{Pt}_{80}\text{Rh}_5\text{Sn}_{15}/\text{C}$.

Figura 28: Curva de KL para o número de elétrons envolvidos da RRO nas NPS $\text{Pt}_x\text{Rh}_y\text{Sn}_z/\text{C}$



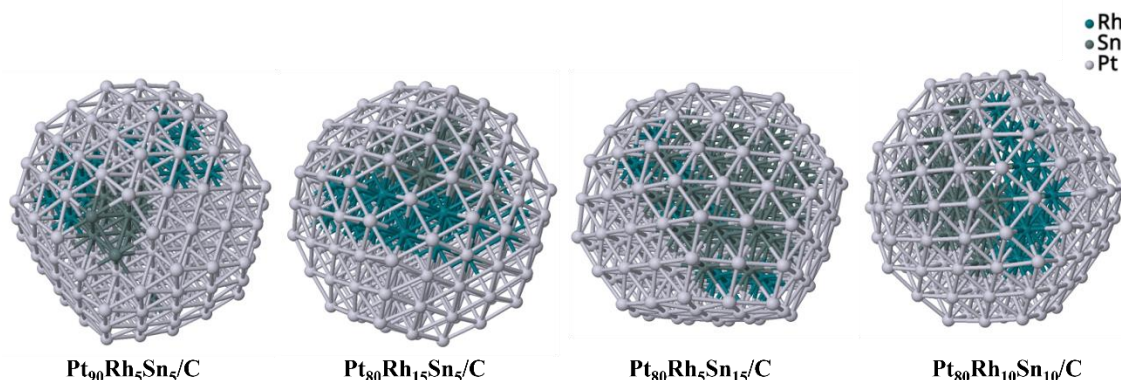
11.4. Estudo teórico do mecanismo da RRO nas NPs

A compreensão dos processos fundamentais envolvidos na RRO ainda representa um obstáculo central no desenvolvimento de catalisadores avançados. Embora dados eletroquímicos forneçam informações macroscópicas sobre desempenho, a compreensão real

do fenômeno depende da análise das interações em escala atômica. Nesse sentido, o emprego do método DFTB (*Density Functional Tight Binding*) constitui uma ferramenta estratégica, pois permite investigar como as espécies reativas de oxigênio interagem com as superfícies catalíticas, revelando aspectos como modos de adsorção, redistribuição eletrônica e estabilidade das ligações formadas.

Essa abordagem teórica foi aplicada aos sistemas $Pt_xRh_ySn_z/C$ e Pt_xMo_y/C , possibilitando comparar como a introdução de elementos como ródio, estanho ou molibdênio altera a densidade eletrônica da platina e, consequentemente, modula os centros ativos para a RRO. A análise das estruturas otimizadas permite correlacionar efeitos geométricos e eletrônicos com o potencial catalítico de cada composição, oferecendo subsídios concretos para a formulação de estratégias de design racional de materiais. Portanto, os resultados para as NPs trimetálicas estão exibidas na Figura 29, ao todo estão distribuídos 200 átomos, divididos de acordo com os resultados da absorção de raios-x (Tabela 06).

Figura 29: Modelos Teóricos das NPs $Pt_{90}Rh_5Sn_5/C$, $Pt_{80}Rh_{15}Sn_5/C$, $Pt_{80}Rh_5Sn_{15}/C$ e $Pt_{80}Rh_{10}Sn_{10}/C$, respectivamente:



Em cada NPs foram adicionados uma molécula de oxigênio e duas de água para simular o meio básico (KOH 0,1M) conforme os dados experimentais. Dentre as composições avaliadas, foram selecionadas as amostras $Pt_{80}Rh_{15}Sn_5/C$ e $Pt_{80}Rh_5Sn_{15}/C$ como sistemas representativos para aprofundamento teórico, uma vez que apresentam, respectivamente, maior e menor concentração relativa de ródio e estanho, conforme verificado pelos resultados de absorção de raios-x. Essa escolha estratégica permite avaliar como a variação na proporção entre os elementos auxiliares influencia diretamente os processos eletrônicos envolvidos na etapa de ativação do oxigênio. Com base nesses modelos, foram realizados os cálculos de energia de barreira, cujos resultados são exibidos na Tabela 07.

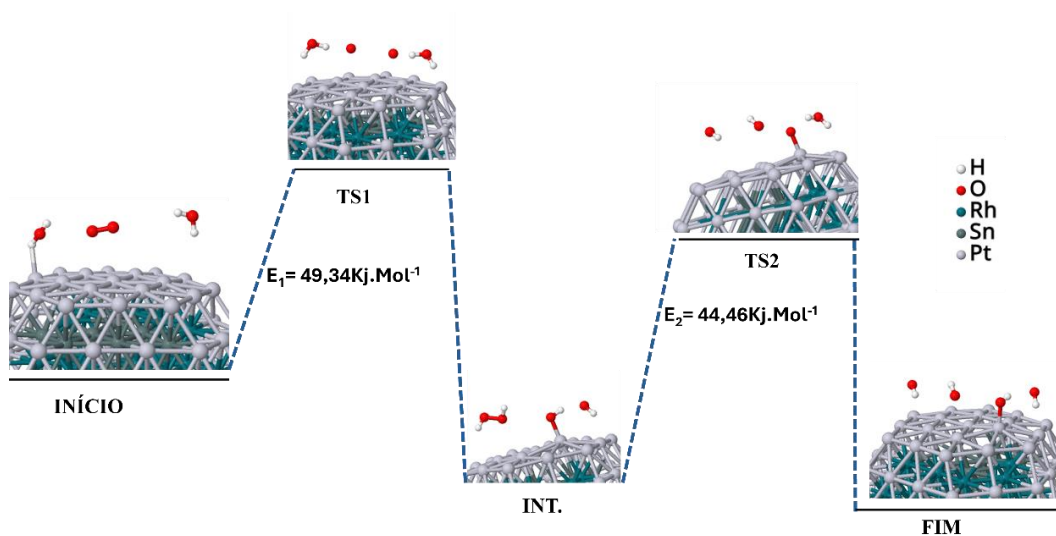
Os cálculos de energia de barreira indicaram que as NPs $\text{Pt}_{80}\text{Rh}_{15}\text{Sn}_5/\text{C}$ e $\text{Pt}_{80}\text{Rh}_5\text{Sn}_{15}/\text{C}$ apresentam valores de $44,46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $42,59 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente, evidenciando que a maior concentração de Sn tende a facilitar a etapa de ativação do oxigênio. Com base nesses resultados e em concordância com os dados eletroquímicos experimentais, conclui-se que a RRO ocorre majoritariamente via mecanismo peróxido (H_2O_2 como intermediário), envolvendo transferência global de quatro elétrons. Esse comportamento sugere que a presença simultânea de Rh e Sn na matriz de Pt promove uma rota de redução eficiente, embora com presença de espécies intermediárias.

Tabela 06: Energias de barreira calculadas para a etapa de ativação do oxigênio na RRO, considerando as NPs $\text{Pt}_{80}\text{Rh}_{15}\text{Sn}_5/\text{C}$ e $\text{Pt}_{80}\text{Rh}_5\text{Sn}_{15}/\text{C}$

NPs	Primeira Energia de Barreira ($\text{kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$)	Primeira Energia de Barreira ($\text{kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$)
$\text{Pt}_{80}\text{Rh}_{15}\text{Sn}_5/\text{C}$	49,34	44,46
$\text{Pt}_{80}\text{Rh}_5\text{Sn}_{15}/\text{C}$	42,59	46,26

Dessa forma, a Figura 30 representa a sequência de etapas associadas ao mecanismo de redução do oxigênio sobre a superfície da nanopartícula $\text{Pt}_{80}\text{Rh}_5\text{Sn}_{15}/\text{C}$. Inicialmente, a molécula de O_2 adsorve-se molecularmente sobre sítios metálicos da superfície, configurando o estado de O_2 fracamente ligado. Na etapa subsequente, ocorre a primeira transferência eletrônica, promovendo a formação do intermediário H_2O_2 . Esse intermediário pode seguir duas rotas clássicas descritas na literatura: ser oxidado a oxigênio molecular ou novamente reduzido na superfície do catalisador, conforme descrito nas Equações de 1 a 3. Portanto, de acordo com a energia relativa das estruturas mostradas, observa-se que o caminho preferencial segue a via peróxido adsorvida, uma vez que o intermediário adsorvido, e apenas após uma etapa adicional de transferência eletrônica, ocorre a redução completa do oxigênio, formando 4OH^- conforme o mecanismo observado.

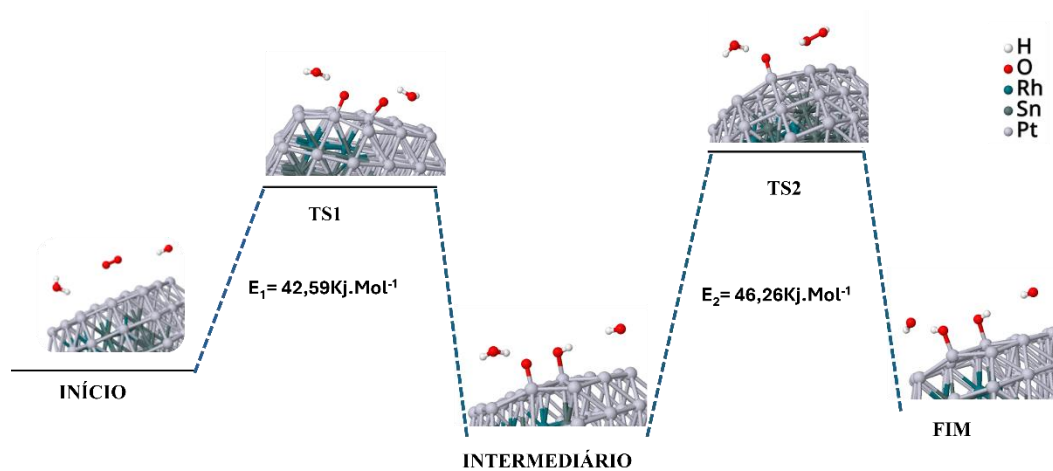
Figura 30: Mecanismo teórico da RRO na NPs $\text{Pt}_{80}\text{Rh}_{15}\text{Sn}_5/\text{C}$



E o mecanismo de redução de oxigênio sobre a superfície da nanopartícula $\text{Pt}_{80}\text{Rh}_{15}\text{Sn}_{15}$ ocorre predominantemente via rota associativa de quatro elétrons, com adsorção molecular inicial de O_2 em sítios majoritariamente compostos por Pt, mas influenciados eletronicamente pela presença de Rh e Sn. A formação do intermediário H_2O_2 é acontece pela transferência eletrônica promovida por Rh e Sn⁵⁶⁻⁵⁷. A interação sinérgica entre os três metais otimiza o balanço entre a adsorção e a dessorção dos intermediários, e a conclusão da RRO a 4OH^- , ou seja, a reação de redução é completa.

Portanto, os resultados indicam que a incorporação de Rh e Sn à Pt não apenas altera o perfil eletrônico da superfície catalítica, mas também direciona o caminho reacional para uma rota preferencial mais eficiente, favorecendo a via associativa completa de quatro elétrons via peróxido (Figuras 30 e 31). E a redução das barreiras energéticas observadas confirma que a composição $\text{Pt}_{80}\text{Rh}_{15}\text{Sn}_{15}$ promove uma cinética mais favorável para a RRO, reforçando seu potencial como catalisador avançado para aplicações em dispositivos eletroquímicos, como células a combustível.

Figura 31: Mecanismo teórico da RRO na NPs $\text{Pt}_{80}\text{Rh}_5\text{Sn}_{15}/\text{C}$



12.0. CONCLUSÕES PARCIAIS

Portanto, as NPs trimetálicas demonstraram desempenho promissor como catalisadores para a RRO, apresentando comportamento consistente entre as composições com maiores proporções de Sn e Rh, as quais exibem cinética mais acelerada em comparação àquelas com maior teor de platina. Embora a amostra mais rica em Pt apresente leve diminuição na velocidade reacional, seu desempenho ainda permanece próximo ao da Pt comercial, evidenciando que a inserção de metais oxofílicos e promotores eletrônicos contribui positivamente para a eficiência global do processo. Além disso, o estudo do mecanismo confirma que todas as composições seguem majoritariamente a transferência eletrônica via rota de quatro elétrons, indicando que a interação sinérgica entre Pt, Rh e Sn é determinante para estabilização de intermediários críticos e redução das barreiras energéticas ao longo da reação.

Logo, os resultados teóricos obtidos para as amostras $\text{Pt}_{80}\text{Rh}_5\text{Sn}_{15}$ e $\text{Pt}_{80}\text{Rh}_{15}\text{Sn}_5$ indicam que as demais composições sintetizadas possuem forte potencial para apresentar desempenho catalítico igualmente eficiente, o que motiva a continuidade das investigações computacionais para todas as proporções. Portanto, os próximos estudos serão direcionados à comparação sistemática das rotas reacionais em todas as NPs avaliadas. Considerando que não há relatos na literatura envolvendo essa combinação trimetálica na RRO, os resultados obtidos sugerem que essas NPs configuram uma proposta catalítica inédita e altamente promissora para aplicação no cátodo de células a combustível.

TRABALHOS COMPLEMENTARES

CAP. 03

13.0. DESEMPENHO ELETROCATALÍTICO DE NPS DE PtxRh_y/C NA ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICEROL

13.1. Introdução

O glicerol é um composto versátil com aplicações nas indústrias farmacêutica, alimentícia e de aditivos químicos. No entanto, sua produção como principal subproduto da transesterificação do biodiesel excede a demanda convencional. Nesse contexto, a valorização energética do glicerol tem se destacado como uma alternativa promissora, principalmente por meio de sua oxidação em sistemas eletroquímicos e fotocatalíticos, com potencial para gerar simultaneamente energia e produtos químicos de alto valor agregado⁶⁴⁻⁶⁶.

A eletrooxidação do glicerol (GEO), no entanto, é uma reação complexa que envolve múltiplas etapas e a transferência de até 14 elétrons por molécula^{66,67}. Quando a conversão é incompleta, compostos comercialmente valiosos, como os ácidos fórmico, glicólico e glicérico, podem ser formados. Entretanto, para tornar esse processo eficiente, é essencial o desenvolvimento de catalisadores que promovam GEO de forma seletiva e completa, além de apresentarem alta resistência à desativação por intermediários fortemente adsorvidos, como o monóxido de carbono (CO)⁶⁶⁻⁶⁹.

Nesse contexto, a platina (Pt) é amplamente utilizada devido à sua alta atividade catalítica. No entanto, sua facilidade ao envenenamento por intermediários de reação compromete sua eficiência. Como alternativa, a formação de ligas metálicas tem se mostrado eficaz, pois permite o ajuste das propriedades eletrônicas e estruturais da Pt. Dentre essas combinações, o ródio (Rh) tem se destacado. Estudos experimentais demonstram que catalisadores bimetálicos, como PtRh/C, apresentam maior atividade na oxidação de álcoois C₁ e C₂, superando a Pt pura. Assim a presença de Rh promove a clivagem da ligação C-C e facilita a remoção de intermediários da superfície ativa, aumentando a seletividade e a tolerância ao envenenamento⁷⁰⁻⁷².

Nesse sentido, métodos teóricos como DFTB (*Density Functional Tight Binding*) se mostram estratégicos no desenvolvimento de catalisadores, pois permitem a investigação dos efeitos eletrônicos e geométricos da dopagem de Pt com Rh, a previsão da estabilidade da superfície catalítica e a orientação para o projeto racional de novos materiais. Assim, este trabalho propõe a investigação do catalisador bimetálico PtxRh_y/C por meio da integração de modelagem teórica e técnicas experimentais

⁷³Rodrigues, M.V.F. *et al.* Facile Engineering of Pt-Rh nanoparticles over Carbon for composition-dependent activity and durability toward glycerol electrooxidation. *Hydrogen*. Vol. 6, p.1-15, 2025

como uma abordagem promissora para o desenvolvimento de materiais catalíticos visando a valorização energética do glicerol e a produção de compostos químicos sustentáveis. O trabalho foi publicado na revista internacional em 2025⁷³.

14.0. METODOLOGIA

14.1. Materiais e Métodos

Todos os produtos químicos de grau analítico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, foram adquiridos da Sigma-Aldrich e foram utilizados sem purificação adicional, já o etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ 99,5%) é da Isofar. O carbono de alta área superficial (Vulcan XC-72) foi obtido da *Cabot Corporation*. Água deionizada com resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ (Millipore®, Billerica, EUA) foi usada para preparar todas as soluções.

Já as análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e de alta resolução (TEM-HR) foram realizadas em um microscópio JEOL JEM-2100F (JEOL Ltd., Tóquio, Japão), operando a 200 kV. E para aprimorar a resolução das imagens e obter informações sobre a distribuição elementar, foram realizados mapeamentos adicionais por espectroscopia de raios-x por energia dispersiva (EDS), empregando um microscópio Talos F200X G2 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, EUA), equipado com detector EDS de alta sensibilidade.

Para os padrões de DRX foram obtidos em um difratômetro D8 Discover (Bruker Corporation, Billerica, MA, EUA), utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), operado a 40 kV e 40 mA. Foi aplicado um filtro de níquel para eliminar o componente $\text{Cu K}\beta$, e a aquisição de dados de alta resolução foi realizada por meio de um detector de posição sensível LynxEye. As varreduras foram conduzidas na faixa de 2θ entre 10° e 100° , com incremento de $0,5^\circ$ e tempo de contagem de 5 s por passo. E a carga metálica no suporte de sílica foi determinada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), utilizando um espectrômetro Arcos (SPECTRO Analytical Instruments, Kleve, Alemanha).

14.2. Síntese das NPs $\text{Pt}_x\text{Rh}_y/\text{C}$

Foi desenvolvida uma série de catalisadores bimetálicos $\text{Pt}_x\text{Rh}_y/\text{C}$ por meio do método de poliol, no qual o etilenoglicol atua como agente redutor, conforme descrito em trabalhos anteriores⁶⁴⁻⁶⁵. Como por exemplo, a síntese de $\text{Pt}_{80}\text{Rh}_{20}/\text{C}$ é detalhada: 1,00 g de Vulcan XC-72 (pré-tratado com $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de HNO_3 em um banho ultrassônico por 30

min) foi adicionado a um balão volumétrico contendo uma solução de 424,9 mg de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 102,3 mg de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em 50 mL de etilenoglicol. Esta suspensão foi agitada sob refluxo a 80 °C por 2 h para promover a redução do metal e a deposição de NPs no suporte de carbono. Após a síntese, o material resultante foi resfriado à temperatura ambiente, bem lavado com água deionizada e seco em estufa a 60 °C por 2 h. As composições obtidas foram $\text{Pt}_{95}\text{Rh}_5/\text{C}$, $\text{Pt}_{90}\text{Rh}_{10}/\text{C}$, $\text{Pt}_{85}\text{Rh}_{15}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{80}\text{Rh}_{20}/\text{C}$. Para fins de comparação, também foi preparado um catalisador monometálico de Pt/C , com teor metálico de 20% em massa, empregado como material de referência.

14.3. Preparação do eletrodo

Para a preparação da suspensão, 2,5 mg do pó sintetizado foram suspensos em 725 μL de água deionizada, 500 μL de metanol e 50 μL de Nafion. A mistura foi colocada em um banho ultrassônico por 30 min para homogeneização antes da utilização. Após esse período, 20 μL da suspensão foram adicionados ao Eletrodo de Carbono Vítreo (GCE) e utilizados na célula.

14.4. Medidas eletroquímicas

A célula eletroquímica consiste em três compartimentos de três eletrodos: eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e o contraeletrodo. Antes da introdução do álcool, a solução eletrolítica foi purgada com nitrogênio gasoso por 15 a 20 minutos para remover o oxigênio dissolvido. E as varreduras de voltametria cíclica foram realizadas a 50 mV s^{-1} entre 0,09 e 1,7 V até atingir um perfil voltamétrico. Posteriormente, os estudos de eletrooxidação de glicerol foram realizados em soluções de 5 a 30 mM em condições em KOH 0,1 M. Já a área eletroquimicamente ativa dos eletrodos $\text{Pt}_x\text{Rh}_y/\text{C}$ foi determinada por meio da técnica de adsorção de CO (stripping de CO) ^{58,59}.

14.5. Construção dos modelos quânticos das NPs Pt_xRh_y -Método DFTB

A construção das NPs de Pt_xRh_y foi realizada utilizando o utilitário de *software* *OpenMD* para NPs esféricas. Essa abordagem envolve a expansão das coordenadas fracionárias dos átomos de Pt para gerar uma nanopartícula com geometria esférica. Posteriormente, átomos de Rh foram introduzidos aleatoriamente na estrutura seguindo as composições experimentais, substituindo os átomos de Pt para produzir um sistema bimetalico. Após a construção estrutural, as NPs de Pt_xRh_y resultantes foram submetidas à otimização da geometria no nível de DFTB utilizando o hamiltoniano GFN1-xTB, conforme implementado na metodologia e no código xTB ^{74,75}.

Para avaliar a estabilidade dos sistemas, dois descritores energéticos principais foram calculados:

Energia de Ligação (E_b):

$$E_b = E(Pt_mRh_n) - mE_{atom}(Pt) - nE_{atom}(Rh) \text{ Equação 20}$$

Energia Excedente (E_{exc}):

$$E_{exc} = E(Pt_mRh_n) - \frac{mE(Pt_N)}{N} - \frac{nE(Rh_N)}{N} \text{ Equação 21}$$

Onde N é o número total de átomos nas NPs de referência monometálicas de Pt e Rh (aqui, 201 átomos), m e n são os números de átomos de Pt e Rh no cluster ligado, respectivamente, e $[E(Pt_mRh_n)]$ é a energia total da nanoestrutura bimetalica.

15.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO

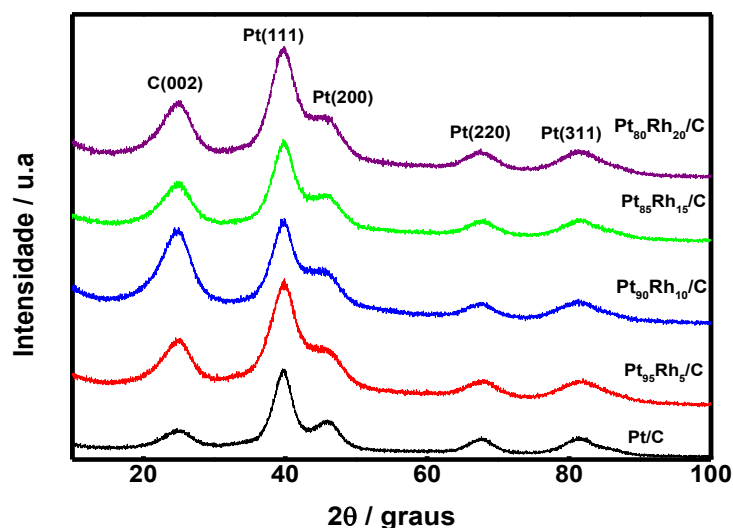
15.1. Caracterização Físico-Química das NPS

Os padrões de DRX apresentados na Figura 32 fornecem fortes evidências para a formação de ligas de Pt-Rh em todos os eletrocatalisadores analisados. Cada amostra exibe os picos de difração característicos da estrutura cúbica de face centrada (FCC) da platina, com reflexões correspondentes aos planos (111), (200), (220) e (311) observados em aproximadamente 39,8°, 46,2°, 67,4° e 81,3° (2θ), respectivamente⁷⁶. Esses dados foram comparados com o eletrocatalisador comercial de Pt/C. Essas reflexões são consistentes com Pt metálico e são mantidas em todas as amostras bimetalicas, indicando que a estrutura cristalina FCC é preservada após a incorporação de Rh. Entretanto, é observado que há formação da liga, pois ocorre um deslocamento dos picos de difração, particularmente o pico (111), em direção a ângulos 2θ mais altos à medida que o teor de Rh aumenta.

Essa mudança é uma indicação da contração da rede, que ocorre quando átomos menores de Rh (raio atômico ~134 pm) substituem átomos de Pt (raio atômico ~139 pm) dentro da rede cristalina. De acordo com a lei de Bragg e a lei de Vegard, essa contração resulta em uma diminuição nos parâmetros da rede, causando, assim, uma mudança nos picos de difração para ângulos maiores⁷⁷. Essa tendência é evidente em toda a série Pt_xRh_y/C. Além disso, nenhum pico secundário é atribuível a Rh metálico ou óxidos de ródio é detectado, sugerindo que não há segregação de fases e que os dois metais estão distribuídos homogeneamente em uma liga monofásica. O pico amplo próximo a 25°,

associado ao plano (002) é referente ao carbono amorfo, confirma a presença do suporte Vulcan XC-72⁷⁶.

Figura 32: Difratomogramas de raios-X para eletrocatalisadores de Pt e Pt_xRh_y/C com diferentes proporções

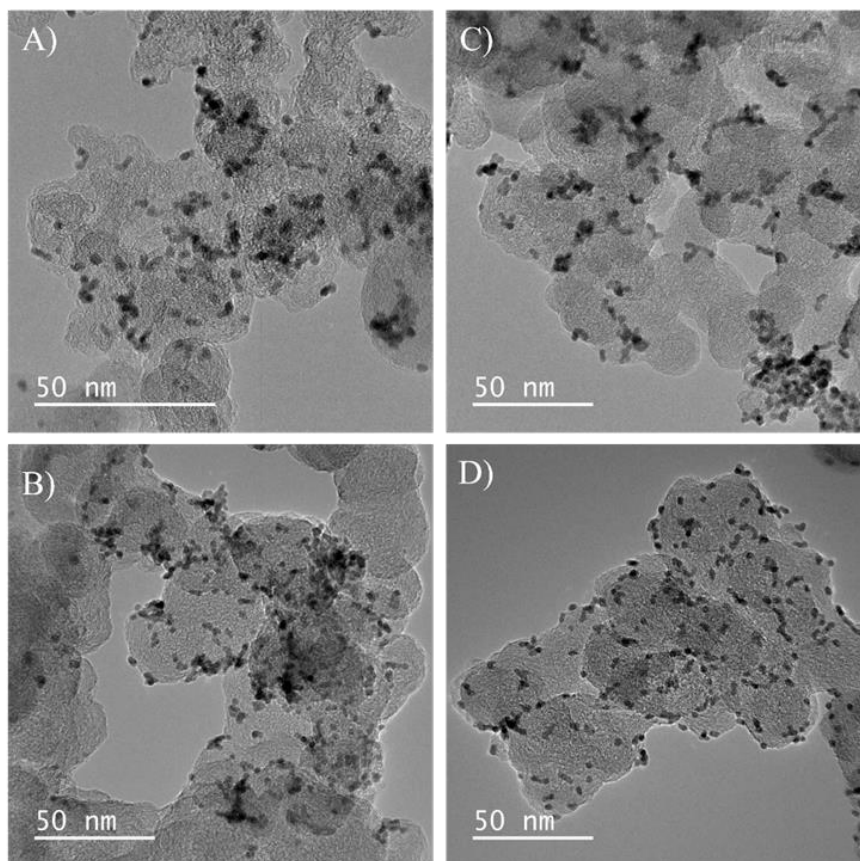


Já as imagens das NPs foram obtidas por meio da microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (Figura 33A–D) e evidenciam as diferenças morfológicas das NPs de Pt_xRh_y suportadas em carbono Vulcan XC-72, em função do aumento do teor de ródio ao longo da série. Em todas as micrografias, o suporte de carbono apresenta-se como agregados esféricos de baixo contraste, sobre os quais as NPs são visualizadas como regiões de maior contraste. Por exemplo, na amostra Pt₉₅Rh₅/C (Figura 33A), as NPs esféricas encontram-se relativamente bem distribuídas, embora algumas áreas revelem aglomeração.

Já a amostra Pt₉₀Rh₁₀/C (Figura 33B) apresenta aglomeração mais evidente, mas observa-se que, com o aumento do conteúdo de Rh, a dispersão tende a melhorar. Esse comportamento é notado nas amostras Pt₈₅Rh₁₅/C (Fig. 33C) e Pt₈₀Rh₂₀/C (Fig. 33D), nas quais a distribuição das partículas é mais homogênea, com a última apresentando a melhor dispersão. Esses resultados sugerem que o incremento no teor de Rh influencia o processo de nucleação, favorecendo uma redução mais uniforme e limitando o crescimento das partículas. Assim, as amostras com maior proporção de Rh exibem partículas bem dispersas, com mínima aglomeração, evidenciando que o ródio desempenha papel relevante na estabilização e deposição uniforme das NPs segundo a metodologia

empregada. Ressalta-se que, em todos os eletrocatalisadores, o tamanho médio das partículas foi semelhante (~ 4 nm).

Figura 33: TEM das NPs $\text{Pt}_{95}\text{Rh}_5/\text{C}$ (A), $\text{Pt}_{90}\text{Rh}_{10}/\text{C}$ (B), $\text{Pt}_{85}\text{Rh}_{15}/\text{C}$ (C) e $\text{Pt}_{80}\text{Rh}_{20}/\text{C}$ (D)

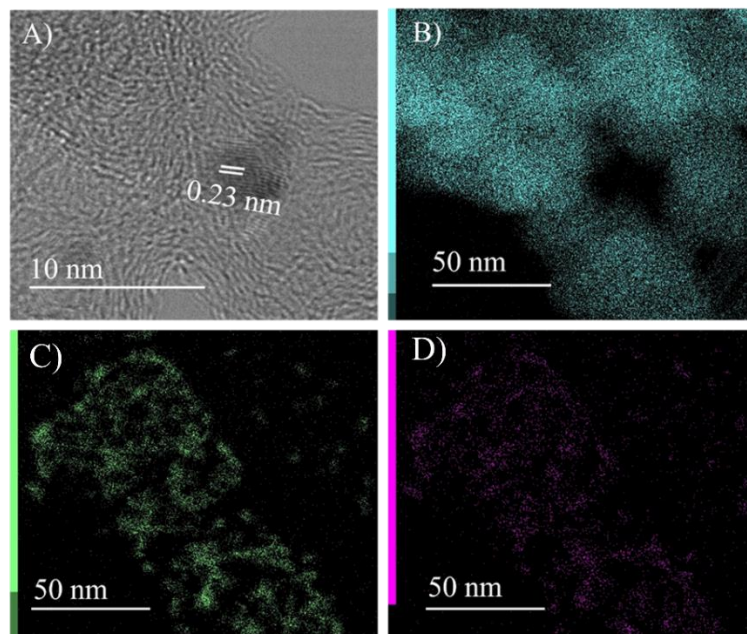


Dessa forma, com o intuito de investigar o arranjo estrutural das NPs, foram realizados mapeamentos combinados de HRTEM e EDS para a amostra $\text{Pt}_{95}\text{Rh}_5/\text{C}$. A micrografia de alta resolução (Fig. 34) revelou franjas de rede bem definidas, com espaçamento interplanar de 0,23 nm, correspondente aos planos (111) da estrutura cúbica de face centrada (fcc) da Pt⁷⁸. Esse resultado indica que as partículas apresentam elevada cristalinidade, compatível com Pt metálico. Não foram observadas interfaces do tipo núcleo-casca nem contrastes que indicassem separação de fases, sugerindo composição uniforme em escala nanométrica.

Os mapeamentos elementares (Figura 34A-D) reforçam essa interpretação. O sinal de carbono (Figura 34B) é intenso e homogêneo, enquanto os sinais de Pt (Figura 34C) e Rh (Figura 34D) estão igualmente bem distribuídos, sendo o último menos intenso devido à sua menor concentração. A localização de Pt e Rh nas mesmas regiões, sem a formação de domínios ricos em Rh ou segregados, confirma a incorporação do ródio na

rede de Pt. Esses resultados sugerem que as NPs apresentam estrutura de liga, na qual os átomos de Rh estão aleatoriamente distribuídos na rede cristalina da Pt⁷⁴.

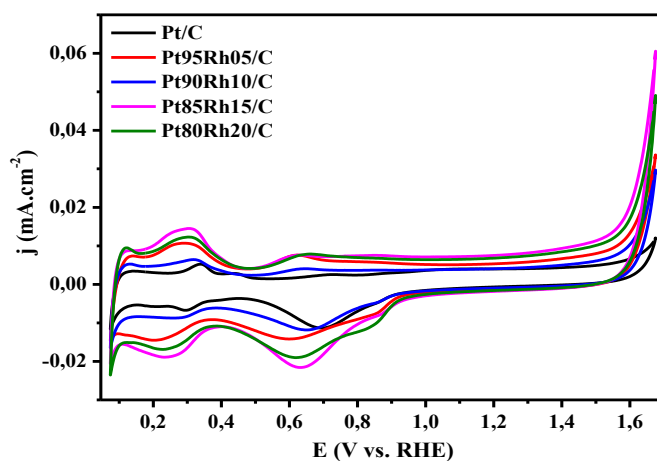
Figura 34: HRTEM e EDS da NPs Pt₉₅Rh₅/C em alta resolução (A), com sinal do carbono (B), sinais de Pt (C) e sinais do Rh (D)



15.2. Estudos eletroquímicos

O perfil voltamétrico de cada NPs está disponível na Figura 35. É observável que a região de adsorção/dessorção de hidrogênio é localizada em aproximadamente 0,74V a 0,42V, e a janela de potencial entre 1,8V e 1,4V é atribuída à região de dupla camada, onde não ocorrem processos faradaicos. Já na varredura catódica, a redução do óxido de superfície de Pt previamente formado ocorre a partir de 0,94 V vs. RHE em meio alcalino.

Figura 35: Perfil voltamétrico das NPS Pt_xRh_y/C em KOH 0,1 M



Além disso, observa-se um aumento claro e significativo na área de superfície eletroquímica ativa para os catalisadores bimetálicos em comparação com Pt/C, com o maior valor registrado para Pt₈₅Rh₁₅/C, indicando uma maior exposição de sítios catalíticos ativos. Esse aumento pode estar relacionado ao aumento da rugosidade da superfície e à melhor dispersão de partículas promovidas pela presença de Rh⁷⁹⁻⁸¹.

Em relação à medida da área ativa das Nps (Tabela 08) são descritos os valores de áreas ativas de cada NPs em relação à platina (~4,0 cm²), este resultado indica que Pt₉₅Rh₅/C apresenta maior área ativa, diferentemente das outras composições Pt_xRh_y/C, que apresentaram um comportamento relativamente mais resistente ou tolerante ao envenenamento por CO.

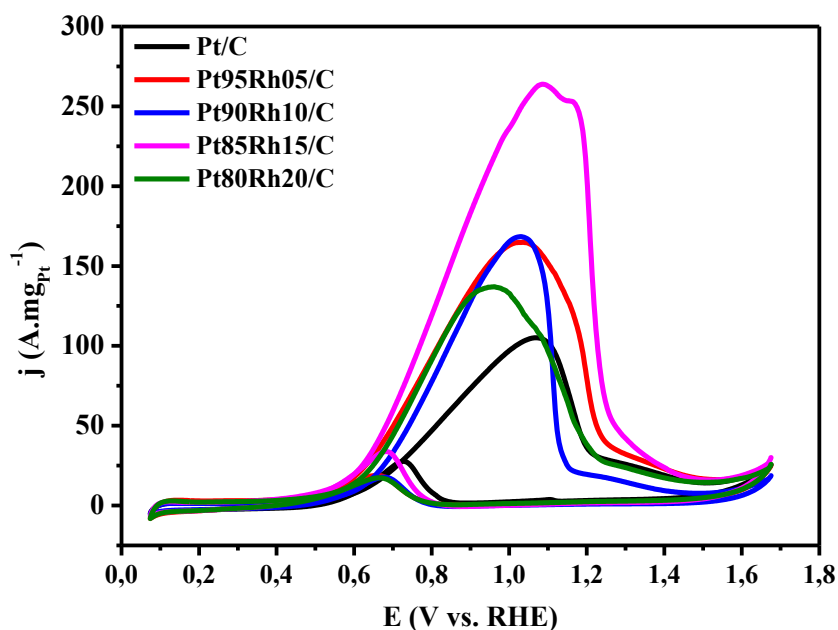
Tabela 07: Informações das áreas ativas das NPs Pt_xRh_y/C

ELETROCATALISADORES	Área ativa do eletrodo (cm²)
Pt₉₅Rh₅/C	7,27
Pt₉₀Rh₁₀/C	4,98
Pt₈₅Rh₁₅/C	4,06
Pt₈₀Rh₂₀/C	3,96

15.3. Eletrooxidação de Glicerol

A eletrooxidação de glicerol em eletrocatalisadores à base de platina é um tema de grande relevância devido ao seu potencial para produção de energia limpa e aproveitamento de subprodutos da indústria do biodiesel. No entanto, a atividade da Pt pura é limitada pela formação de intermediários fortemente adsorvidos, como espécies de CO, que bloqueiam os sítios ativos e reduzem a eficiência do processo. Nesse contexto, a introdução do ródio em sistemas Pt_xRh_y/C tem se mostrado uma estratégia eficaz para modificar as propriedades eletrônicas e estruturais da platina, promovendo maior tolerância ao envenenamento por intermediários e favorecendo a oxidação parcial e total do glicerol, como é observado na Figura 36. Dessa forma, os catalisadores Pt_xRh_y/C apresentaram desempenho promissor para a eletrooxidação de glicerol.

Figura 36: Eletrooxidação do Glicerol nas NPs Pt_xRh_y/C e Pt/C em 0,1M de KOH a 50 $mV.s^{-1}$

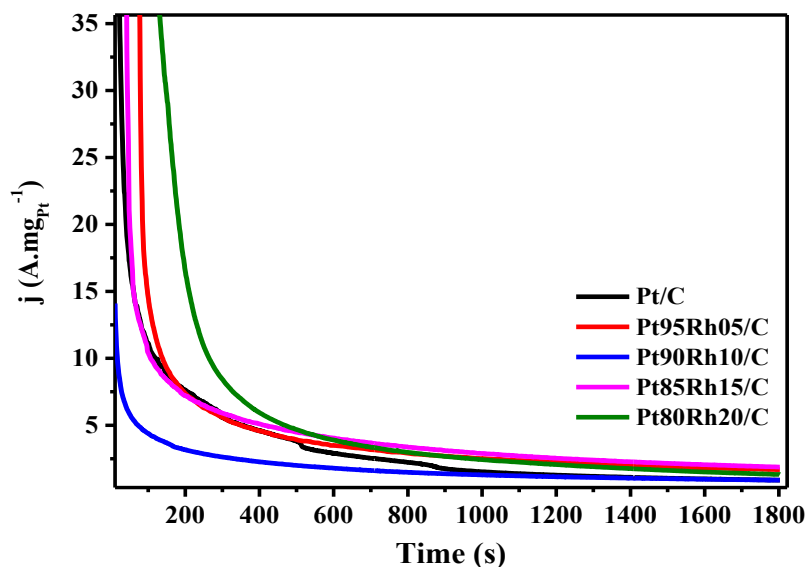


Além disso, o Rh exibe uma influência positiva na eletrooxidação de moléculas orgânicas, como o glicerol. Sua incorporação à platina leva a vários efeitos benéficos, incluindo a redução do potencial de início da reação e a promoção da clivagem das ligações C-C e C-H. É observável também que a corrente catódica, diminui à medida que o teor de Rh aumenta. Esse fenômeno pode ser atribuído à formação de espécies superficiais do tipo Rh-O que ocupam ou bloqueiam sítios ativos na superfície do catalisador, reduzindo assim sua disponibilidade para a uma nova ativação do material durante a varredura reversa⁸².

As atividades dos catalisadores também foram avaliadas por meio da cronoamperometria, que é uma técnica eletroquímica baseada na aplicação de um potencial constante ao eletrodo de trabalho, enquanto a resposta de corrente é monitorada em função do tempo. Essa metodologia permite avaliar a estabilidade e a durabilidade de eletrocatalisadores, uma vez que a variação da corrente está diretamente relacionada à atividade catalítica e à resistência ao envenenamento por intermediários de reação. Portanto, na Figura 37, em meio alcalino, com exceção do $Pt_{90}Rh_{10}/C$, todos os eletrocatalisadores foram estáveis na oxidação do glicerol, especialmente quando comparados ao Pt/C . Embora as densidades de corrente obtidas para as amostras tenham sido relativamente baixas, possivelmente devido à regeneração limitada dos sítios ativos

durante a varredura reversa, os catalisadores $\text{Pt}_x\text{Rh}_y/\text{C}$ demonstraram ser mais eficazes na oxidação do glicerol.

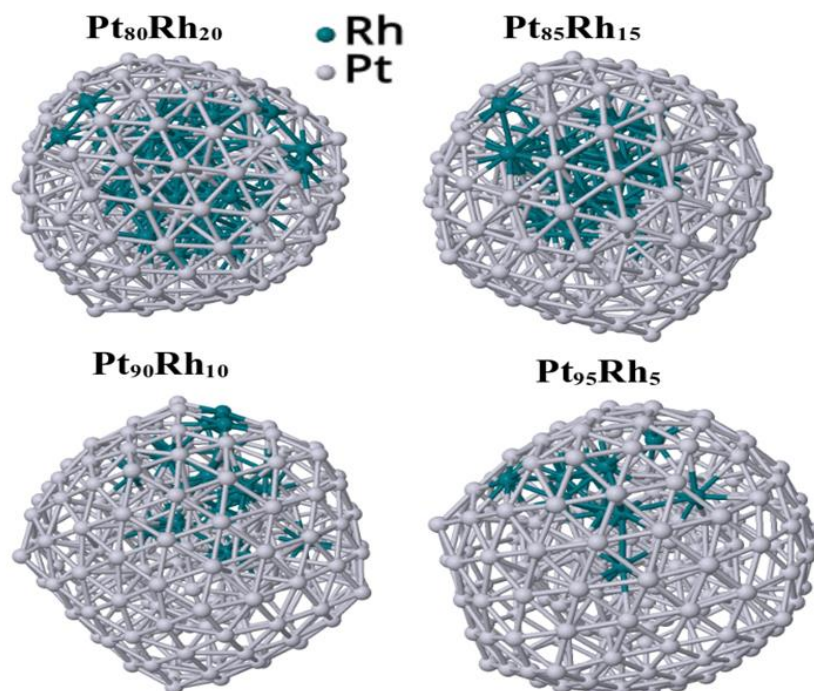
Figura 37: Cronoamperimetria em 0,96V em meio alcalino KOH 0,1M



15.4. Construção do Modelos teórico das NPS:

A otimização teórica das NPs esféricas de Pt_xRh_y , realizada por meio de cálculos de DFTB (Fig. 38), evidenciou que, com o aumento do teor de Rh, uma fração limitada de átomos tende a migrar em direção à superfície das nanoestruturas. Esse comportamento pode ser explicado pela menor energia de superfície do Rh em comparação à Pt, o que favorece a segregação parcial desse elemento em sistemas com maior concentração de Rh. Adicionalmente, o menor raio atômico do Rh, em relação ao da Pt, contribui para um efeito de confinamento, no qual os átomos de Rh permanecem preferencialmente retidos nas regiões internas das NPs quando presentes em baixas concentrações, como observado para a composição $\text{Pt}_{95}\text{Rh}_5/\text{C}$.

Figura 38: Otimização teórica das NPs Pt_xRh_y/C



Portanto, as energias de ligação calculadas para as NPs de Pt_xRh_y mostraram-se relativamente próximas ao longo da série, com exceção da composição $Pt_{95}Rh_5$, que apresentou um valor significativamente distinto. Tal resultado sugere que, em baixos teores de Rh, a estabilização da liga é menos favorável. Essa interpretação é corroborada pela análise do excesso de energia de formação, parâmetro que quantifica a estabilidade relativa das nanoligas em comparação com seus constituintes metálicos puros. Observou-se que o aumento do teor de Rh resulta em uma redução progressiva desse excesso de energia, indicando que ligas mais ricas em Rh apresentam maior estabilidade termodinâmica e são menos propensas à segregação de fases ou à reestruturação superficial em condições eletroquímicas.

Assim, a menor estabilidade observada experimentalmente para o catalisador $Pt_{95}Rh_5/C$ em medições cronoamperométricas pode ser atribuída à sua energia de ligação menos favorável e à maior suscetibilidade à modificação ou dissolução superficial. Esses resultados reforçam a relevância do controle da composição da liga como estratégia fundamental para a otimização da durabilidade dos eletrocatalisadores a longo prazo.

Tabela 08: Energias de ligação e excesso calculadas para nanoligas Pt_xRh_y com conteúdo de Rh variável

Composição metálica	Energia de Ligação	Energia (excesso)
Pt₉₅Rh₅	-0.313	-6.584
Pt₉₀Rh₁₀	-0.308	-5.710
Pt₈₅Rh₁₅	-0.304	-4.806
Pt₈₀Rh₂₀	-0.300	-4.140

16.0. CONCLUSÕES PARCIAIS

Este estudo evidencia que a composição e a organização em escala atômica de NPs bimetálicas de Pt_xRh_y/C exercem influência determinante sobre suas propriedades estruturais, eletrônicas e eletroquímicas na eletrooxidação de glicerol. A partir de uma estratégia de síntese baseada no método do poliol, associada ao uso de suportes de carbono previamente funcionalizados, foi possível obter uma série de eletrocatalisadores Pt_xRh_y/C bem dispersos, conforme confirmado pelas análises físico-químicas.

Já a avaliação eletroquímica demonstrou que a atividade catalítica apresenta um desempenho otimizado para a composição $Pt_{95}Rh_5/C$. Para compreender de forma mais aprofundada tais resultados, cálculos teóricos baseados em DFTB foram empregados, fornecendo informações relevantes acerca das origens energéticas e estruturais do comportamento dependente da composição. As simulações indicaram que, em maiores teores, os átomos de Rh tendem a apresentar segregação parcial na superfície, enquanto em concentrações mais baixas permanecem incorporados na rede de Pt.

Portanto, a composição $Pt_{95}Rh_5/C$ apresenta um perfil singular de excesso de energia e de energia de ligação em comparação às demais proporções, em consonância com sua maior atividade catalítica, mas também com menor estabilidade estrutural sob condições eletroquímicas. Esses resultados ressaltam a existência de um equilíbrio entre atividade e estabilidade, diretamente associado a variações na composição e na configuração atômica das NPs.

17.0. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NPs DE FORMA CONTROLADA DE PLATINA

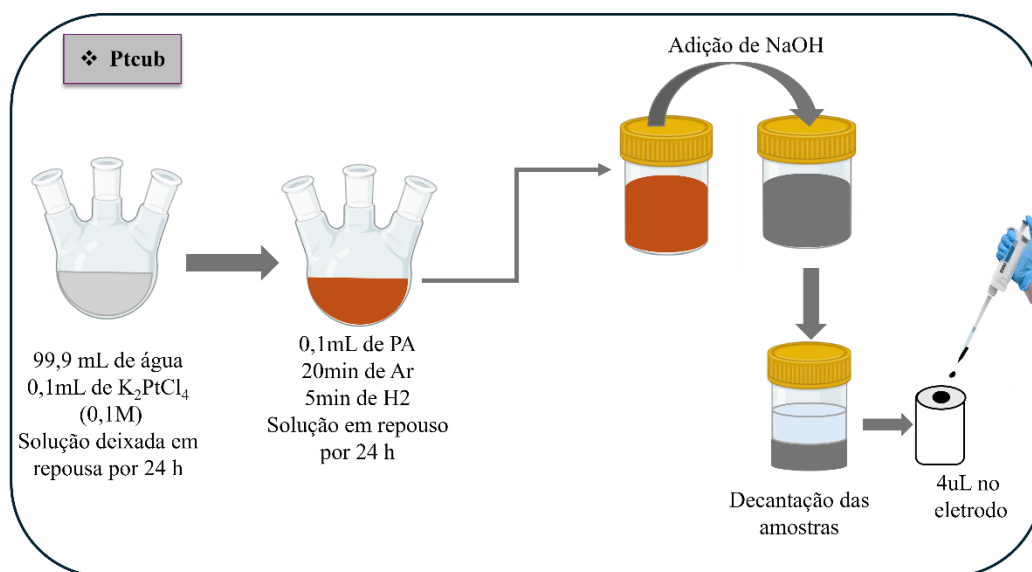
17.1. Introdução

A síntese de NPs de platina com forma controlada tem recebido grande atenção devido à sua relevância em processos eletrocatalíticos. O controle morfológico permite expor seletivamente facetas cristalográficas específicas, como [111], [100] ou [110], que influenciam diretamente a atividade, seletividade e estabilidade catalítica. Diferentes rotas sintéticas, como métodos coloidais, uso de agentes direcionadores (*capping agents*), polímeros termossensíveis ou variações de temperatura e pH, têm sido aplicadas para obter NPs cúbicas, octaédricas ou com geometrias truncadas. Esse avanço possibilita o estudo sistemático da relação entre estrutura e reatividade, além de oferecer bases para o design racional de catalisadores mais eficientes para aplicações em energia, como a RRO em células a combustível. Dessa forma, o objetivo inicial deste trabalho que ainda está em andamento é obter NPs de platina com forma controlada, investigar o processo reacional da RRO em suas superfícies e, posteriormente, modificá-las com a introdução de outros átomos.

17.2. Síntese de NPs de Platina Cúbicas

A síntese de NPs de Pt octaédrica foi realizada de acordo com o procedimento descrito anteriormente.⁸³. De forma resumida, foi preparada uma solução de 0,1 M de K_2PtCl_4 que foi deixada no escuro por 24 h. Posteriormente foi adicionado 0,1 M de Poliacrilato de sódio (PA). A solução é colocada sob atmosfera de argônio por 20 minutos e hidrogênio por 5 minutos. Posteriormente, a amostra foi deixada em repouso no escuro por 24 h. Passado esse período, ocorreu a adição de NaOH para a decantação das NPs. Após a decantação as NPs são limpas com água MILLI Q em abundância. O resumo da síntese está exibido na Figura 39.

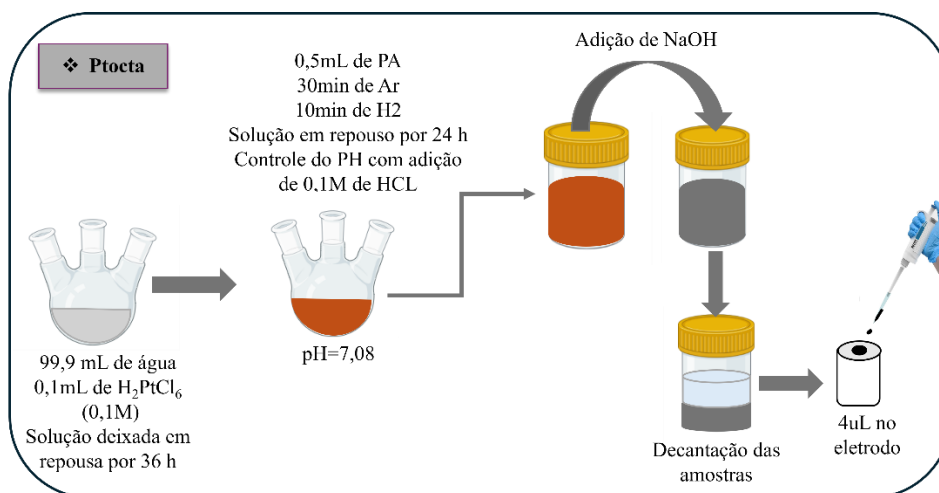
Figura 39: Modelo de síntese das NPs de Platina Cúbicas



17.3. Síntese de NPs de Platina octaédricas

A síntese de NPs de Pt octaédrica foi realizada de acordo com o procedimento descrito anteriormente⁸³. De forma resumida, foi preparada uma solução de 0,1 M de H_2PtCl_6 que foi deixada no escuro por 3 dias. Posteriormente foi adicionado 0,1 M de poliacrilato de sódio (PA), após a adição do PA, o pH da solução é ajustado para 7. A solução é colocada sob atmosfera de argônio por 30 minutos e hidrogênio por 10 minutos. A amostra é deixada em repouso no escuro por 24 h. Passado esse período, ocorreu a adição de NaOH para a decantação das NPs. O resumo da síntese está exibido na Figura 40.

Figura 40: Modelo de síntese das NPs de Platina Octaédricas



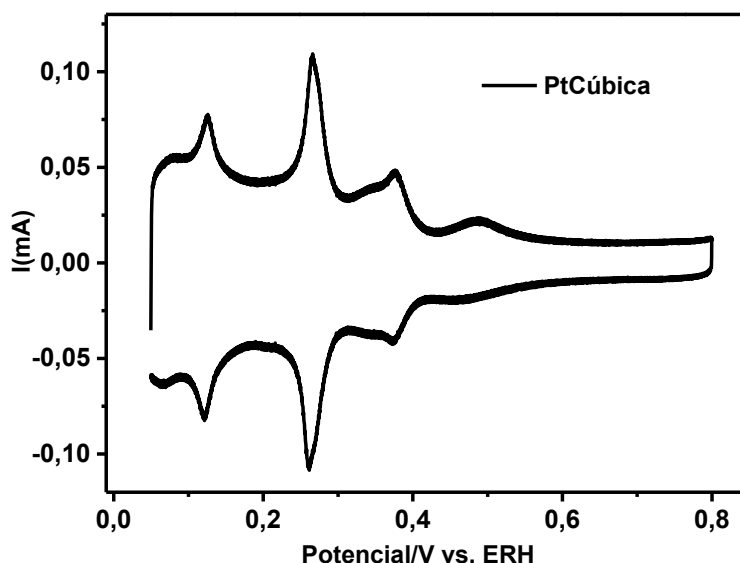
17.4. Medidas eletroquímicas das NPs

As amostras foram testadas em uma célula eletroquímica de três eletrodos: o eletrodo de referência foi o hidrogênio, o eletrodo de trabalho era o eletrodo de carbono vítreo com 5ul de suspensão de cada NPs (cúbicas e octaédricas) e o contraeletrodo era um fio de Pt. O eletrólito utilizado foi H_2SO_4 0,5M e a velocidade da análise foi de 50mV.s^{-1} .

18.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO

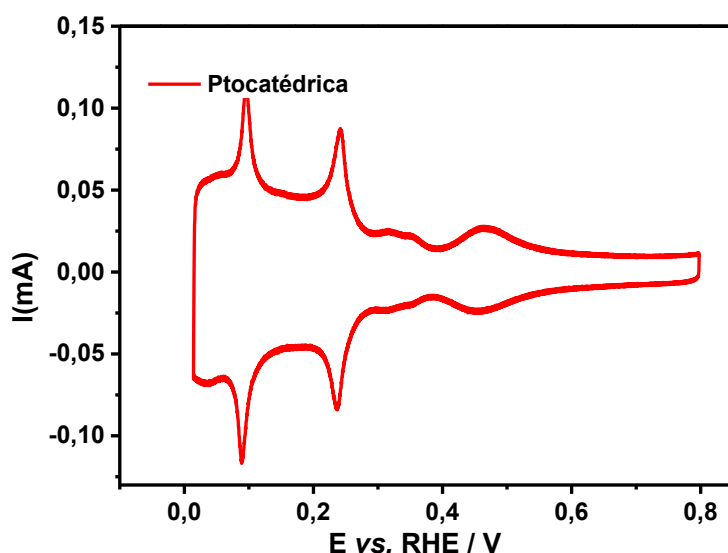
Os processos eletrocatalíticos são fortemente influenciados pela orientação cristalográfica da superfície, uma vez que a célula unitária do catalisador descreve a organização periódica de sua rede tridimensional²⁸. Assim, cada plano cristalino exposto define a posição e o arranjo dos átomos, influenciando diretamente as propriedades de adsorção e dessorção de espécies eletroativas. No perfil voltamétrico da platina, é possível identificar que cada orientação cristalográfica apresenta picos característicos na região de adsorção/dessorção de hidrogênio, em concordância com o que é descrito na literatura^{83,84}. Na Figura 41, referente às NPs cúbicas de Pt, observam-se picos bem definidos associados a sítios de Pt[110] em aproximadamente 0,12 V, além de sinais mais intensos em 0,27 V e 0,37 V, ambos atribuídos a sítios de Pt[100]. Esse comportamento confirma que as NPs sintetizadas apresentam geometria controlada, com facetas específicas expostas.

Figura 41: Perfil Voltamétrico da NPs Ptcúbica em solução de H_2SO_4 0,5M



Quando comparado ao perfil voltamétrico das NPs octaédricas (Figura 42), observa-se uma alteração significativa na distribuição das respostas eletroquímicas. Enquanto a estrutura cúbica privilegia a exposição de sítios [100] e [110], as NPs octaédricas apresentam um pico mais acentuado próximo a 0,50 V, característico da presença predominante de sítios [111], acompanhado de uma redução relativa dos sinais associados às facetas [100]. Esses resultados estão de acordo com os modelos teóricos e experimentais reportados na literatura, que destacam o papel do tamanho e da forma na distribuição de facetas expostas e, consequentemente, na atividade catalítica das NPs de Pt.

Figura 42: Perfil Voltamétrico da NPs Ptocataédricas em solução de H₂SO₄ 0,5M



Portanto, como a RRO é altamente sensível à orientação cristalográfica exposta nas NPs de platina, uma vez que diferentes planos apresentam energias superficiais e densidade eletrônica distintas⁸³⁻⁸⁵, o que pode alterar diretamente o processo de adsorção e ativação do O₂ essas NPs de forma controlada podem resultar em atividade catalítica efetiva na reação de interesse. Estudos experimentais e teóricos mostram que facetas de menor energia, como [111], conferem maior estabilidade, mas exibem atividade catalítica distinta daquelas de maior energia, como [100] e [110], que podem favorecer a formação de intermediários reativos⁸³⁻⁸⁶. Assim, NPs de Pt com geometria definida, cúbicas, octaédricas e/ou truncadas podem apresentar características distintas frente à RRO, em função da proporção relativa de facetas expostas. Portanto, o estudo dessas NPs pode

contribuir significativamente no desenvolvimento de novos eletrocatalisadores, o que abre um leque de possibilidades na eletroquímica.

19.0. PERSPECTIVAS

As NPs de platina com forma controlada representam uma importante solução no desenvolvimento de catalisadores avançados para a RRO. A possibilidade de expor facetas cristalográficas específicas torna viável compreender, em nível atômico, como o oxigênio é adsorvido, ativado e convertido durante o processo eletroquímico. Essa abordagem permite não apenas correlacionar a estrutura com a atividade catalítica, mas também propor estratégias mais racionais para aumentar a eficiência e a durabilidade dos catalisadores utilizados em dispositivos de conversão de energia, como células a combustível e baterias metal-ar.

Nosso grupo já acumulou experiência em investigações teóricas e experimentais envolvendo a modificação de NPs de Pt com outros metais. Esses estudos prévios revelaram que a introdução de átomos adicionais pode alterar a distribuição eletrônica e modificar a energia superficial das facetas, resultando em maior resistência à aglomeração de partículas e em efeitos sinérgicos sobre a atividade catalítica. Tais resultados fornecem uma base sólida para o avanço em direção ao uso de NPs de Pt com forma controlada, uma vez que a combinação entre geometria definida e modificação eletrônica tende a potencializar o desempenho eletrocatalítico frente à RRO.

As NPs de platina utilizadas neste trabalho foram sintetizadas em colaboração com a Universidade de Alicante, na Espanha, reconhecida internacionalmente pela expertise em síntese de materiais com facetas controladas e caracterização eletroquímica de alta precisão. Essa parceria amplia as perspectivas de aplicação futura, pois permite a integração entre a síntese controlada realizada em Alicante, os estudos prévios do nosso grupo com metais como o molibdênio e os testes eletroquímicos conduzidos no Brasil. Assim, projeta-se que os resultados aqui apresentados servirão de base para novos projetos envolvendo não apenas a RRO, mas também outras reações de relevância energética, como a oxidação de álcoois e a reação de evolução de oxigênio (OER), consolidando o uso de NPs de Pt de forma controlada como plataforma versátil para aplicações em catálise heterogênea e eletrocatalise.

CONCLUSÃO

CAP. 04

20.0. CONCLUSÕES GERAIS

Portanto, os resultados obtidos ao longo dos quatro estudos demonstram que a modificação da platina com elementos promotores, como Mo, Rh e Sn, constitui uma estratégia altamente eficaz para o desenvolvimento de catalisadores avançados voltados a reações eletroquímicas de conversão energética, em especial na RRO e a eletrooxidação de glicerol. No sistema Pt_xMo_y/C , a composição $Pt_{80}Mo_{20}/C$ apresentou desempenho comparável à Pt pura, tanto experimentalmente quanto em nível teórico, destacando-se pela menor energia de barreira e pela participação ativa do Mo, confirmando a relevância da interação eletrônica entre Pt e Mo para a rota preferencial de $4e^-$. De forma semelhante, as NPs trimetálicas Pt–Rh–Sn revelaram um aprimoramento cinético na RRO, especialmente nas composições enriquecidas em Rh e Sn, nas quais a sinergia eletrônica e oxofílica apresentaram bom desempenho catalítico. Adicionalmente, os estudos teóricos realizados para $Pt_{80}Rh_5Sn_{15}$ e $Pt_{80}Rh_{15}Sn_5$ indicam que outras composições ainda não avaliadas experimentalmente possuem elevado potencial catalítico, reforçando a necessidade de continuidade das investigações computacionais e eletroquímicas.

Por fim, a análise das NPs bimetálicas Pt–Rh aplicadas à eletrooxidação de glicerol evidenciou que pequenas variações na composição e na distribuição atômica induzem efeitos marcantes sobre atividade e estabilidade, revelando um equilíbrio intrínseco entre desempenho catalítico e resistência estrutural, especialmente no caso de $Pt_{95}Rh_5/C$. De forma integrada, conclui-se que a engenharia atômica e composicional dessas nanoestruturas permite modular seletivamente parâmetros eletrônicos, energéticos e estruturais, abrindo caminho para o desenho racional de catalisadores multielementares otimizados para diferentes reações eletroquímicas.

Como perspectivas futuras, além da continuidade dos estudos teóricos e experimentais em todas as proporções sintetizadas, pretende-se avançar para a análise de NPs com forma controlada, de modo a investigar a influência de diferentes facetas cristalográficas na adsorção de intermediários e na cinética da RRO e de outras reações electrocatalíticas. A combinação entre composição otimizada e morfologia controlada representa um passo estratégico para elevar ainda mais o desempenho catalítico e a durabilidade dos materiais. Assim, as NPs desenvolvidas neste trabalho não apenas se mostram competitivas frente à Pt convencional, como também estabelecem uma base promissora para o desenvolvimento de plataformas catalíticas inéditas aplicáveis ao cátodo de células a combustível e a outros dispositivos de conversão de energia limpa.

REFERÊNCIAS

CAP. 05

21.0. REFERÊNCIAS GERAIS

¹Nações Unidas Brasil. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/184580-relatorio-estima-que-8-da-populacao-nao-tera-acesso-energia-em-2030>. Acesso em: 24/07/2024

²Empresa de Pesquisa Energética-EPE. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>. Acesso em: 01/08/2024

³IEMA-Regressão Energetica como a expansão do gás fóssil atrapalha a transição elétrica brasileira rumo a justiça climática-2024-disponível em: <https://energiaambiente.org.br/wp-content/uploads/2024/06/Relatorio-Coalizao-Energia-Limpa.pdf>. Acesso em 29/07/2024

⁴Sousa, F. *et al.* Alkaline direct liquid fuel cells: Advances, challenges and perspectives. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 922, p. 1-24, 2022

⁵Estefani, R. A. M. *et al.* A hybrid Pt/NbO/CNTs catalyst with high activity and durability for oxygen reduction reaction in PEMFC. *Renewable Energy*. Vol. 154, p. 913-924, 2020

⁶Ramli, Z. A. C. *et al.* Transitioning from platinum: A comprehensive review of alternative cathodic catalysts in direct alcohol fuel cells. *Process Safety and Environmental Protection*. Vol. 199, July 2025, 107240, 2025

⁷Abrego-Marinez, J. C. *et al.* Nanostructured Mn₂O₃/Pt/CNTs selective electrode for oxygen reduction reaction and methanol tolerance in mixed-reactant membraneless micro-DMFC. *Electrochimica Acta*. Vol. 297, p. 230-239, 2019

⁸Gasteiger, H. A. *et al.* Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 56, p. 9-35, 2005

⁹Shao, M. *et al.* Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chemical Reviews*. Vol. 116, p. 3594-3657, 2016

¹⁰Feng, Y-G. *et al.* Engineering 3D hierarchical thorn-like PtPdNiCu alloyed nanotripods with enhanced performances for methanol and ethanol electrooxidation. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 575, p. 425-432, 2020

- ¹¹Lim, S-Y. *et al.* Effect of uniformity and surface morphology of Pt nanoparticles to enhance oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 47, p. 29456-29466, 2022
- ¹²Stamenkovic, V. R. *et al.* Design Principles for Pt Alloy ORR Catalysts. *Nature Energy*. Vol. 5, p. 300-310, 2020.
- ¹³Wang, C. *et al.* Electronic and Geometric Effects in Core-Shell Pt-Based ORR Catalysts. *ACS Catalysis*. Vol. 12, p. 4567-4580, 2022.
- ¹⁴Chong, L. *et al.* Ultrafine Pt Nanoparticles Stabilized by MoS₂/N-Doped Carbon for Oxygen Reduction Reaction. *Nature Energy*. Vol. 6, p. 614-623, 2021
- ¹⁵ayasayee, K. *et al.* Oxygen reduction reaction (ORR) activity and durability of carbon-supported PtM (Co, Ni, Cu) alloys: Influence of particle size and non-noble metals. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 111–112, p. 500–508, 2012
- ¹⁶Suh, W. K. *et al.* Graphene-supported Pt–Ni nanoparticles for oxygen reduction reaction in acidic electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 41, n. 27, p. 11752–11762, 2016
- ¹⁵Wang, Y. *et al.* Flexible fuel cells: A prospective review. *Energy Reviews*. Vol. 3, p. 1-22, 2024
- ¹⁶Wilberforce, T. *et al.* Advances in stationary and portable fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 41, p. 16509-16522, 2016
- ¹⁷Sharaf, O. Z. and Orhan, M. F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 32, p. 810-853, 2014
- ¹⁸Zang, H. e Hu, Y. H. Recent progress in design and fabrication of SOFC cathodes for efficient catalytic oxygen reduction. *Catalysis Today*. Vol. 409, p. 71-86, 2022
- ¹⁹Nanadegani, F. S e Sunden, B. Review of exergy and energy analysis of fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 48, p. 32875-32942, 2023
- ²⁰Hamada, A. T. *et al.* Alkaline fuel cells: Status and prospects. *Energy Reports*. Vol. 9, p. 6396-6418, 2023

- ²¹Ramaswamy, N.; Mukerjee, S. Fundamental Mechanistic Understanding of Electrocatalysis of Oxygen Reduction on Pt and Non-Pt Surfaces: Acid versus Alkaline Media. *Advances in Physical Chemistry*. Vol. 2012, p. 491604, 2012
- ²²Kiani, M. *et al.* Single-atom-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cell: Recent advances, challenges and future perspectives. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. Vol. 153, 2021
- ²³Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R. *Eletroquímica: Princípios e Aplicações*. 2. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2013
- ²⁴Dalton, F. Historical Origins of the Rotating Ring-Disk Electrode. *The Electrochemical Society Interface*. Vol. 25, n. 3, p. 50–59, 2016
- ²⁵Ge, X. *et al.* Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts. *ACS Catalysis*. Vol. 5, n. 8, p. 4643–4667, 2015
- ²⁶Conselho Regional da Química de São Paulo- Disponível em: <https://crqsp.org.br/rara-cara-poderosa-esta-e-a-platina/>. Acesso em: 25/07/2025
- ²⁷Alexeyeva, N. *et al.* Electroreduction of oxygen on Pt nanoparticle/carbon nanotube nanocomposites in acid and alkaline solutions. *Electrochimica Acta*. Vol. 55, p. 794-803, 2010
- ²⁸Santos, V. P. e Camara, G. A. Platinum single crystal electrodes: Prediction of the surface structures of low and high Miller indexes faces. *Results in Surfaces and Interfaces*. Vol. 3, p. 1-17, 2021
- ²⁹Mastronardi, V. M. *et al.* Ultrasmall, Coating-Free, Pyramidal Platinum Nanoparticles for High Stability Fuel Cell Oxygen Reduction. *ACS Applied Nano Materials*. Vol. 5, n. 6, p. 8143-8154, 2022
- ³⁰Kobayahi, S. *et al.* Effect of Alloy Composition and Crystal Face of Pt-Skin/Pt_{100-x}Cox [(111), (100), and (110)] Single Crystal Electrodes on the Oxygen Reduction Reaction Activity. *Electrochimica Acta*. Vol. 229, p. 1-12, 2017
- ³¹Liu, C. *et al.* Synthesis of ultrasmall platinum nanoparticles and structural relaxation. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 423, p. 123-128, 2014

- ³²Alexeyeva, N. *et al.* Electroreduction of oxygen on Pt nanoparticle/carbon nanotube nanocomposites in acid and alkaline solutions. *Electrochimica Acta*. Vol. 55, p. 794-803, 2010.
- ³³ATKINS, P.; JONES, L.; *Princípios de Química, questionando a vida moderna e o meio ambiente*; 5ª Ed, Bookman Companhia Ed., 2011
- ³⁴Watt, J. *et al.* How to control the shape of metal nanostructures in organic solution phase synthesis for plasmonics and catalysis. *Nano today*. Vol. 8, p. 198-215, 2013
- ³⁵Ferreira, H. S e Dias, M. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. *Química Nova*. Vol. 32, p. 1860-1870, 2009
- ³⁶Tong, L.; Fan, L.; Liang, H.-W. Platinum intermetallic nanoparticle cathode catalysts for proton-exchange-membrane fuel cells: Synthesis and ordering effect. *Current Opinion in Electrochemistry*. Vol. 39, p. 101281, 2023
- ³⁷Danilenko, M. V. *et al.* Nucleation/growth of the platinum nanoparticles under the liquid phase synthesis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol. 630, p. 127525, 2021
- ³⁸Ye, Q. *et al.* Initial nucleation process in the synthesis of Platinum Nanoparticle from chloroplatinic acid. *Nano Today*. Vol. 37, p. 101093, 2021.
- ³⁹Coutinho, J.W.D. *et al.* Correlating composition and electronic effects of self-assembled PtMo electrocatalyst for ethylene glycol oxidation: an experimental and theoretical approach. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 48, p. 33875-3885, 2023
- ⁴⁰Teliz, E. *et al.* Carbon-supported Pt, Ru, and Mo catalysts for methanol electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 37, p. 14761-14768, 2012
- ⁴¹Martinez, S. *et al.* Surface metal modifiers for methanol electrooxidation on platinum, molybdenum, and tungsten. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 35, p. 5343-5355, 2010
- ⁴²Lin, li. *et al.* Pt/Mo₂C/C-cp as a highly active and stable catalyst for ethanol electrooxidation. *Journal of Power Sources*. Vol. 345, p.182-189, 2017

- ⁴³Diniz, J. W. *et al.* Correlating composition and electronic effects of self-assembled PtMo electrocatalysts for ethylene glycol oxidation: An experimental and theoretical approach. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 48, p. 33875-33885, 2023
- ⁴⁴Paulus, Ua. *et al.* Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 495, p. 134-145, 2001
- ⁴⁵Maciá, M.D. *et al.* On the kinetics of oxygen reduction on platinum stepped surfaces in acidic media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 564, p. 141-150, 2004
- ⁴⁶Mäkinen, V. and Koskinen, P. Density-functional tight-binding for beginners. *Computational Materials Science* Vol. 47, p.237-253, 2009
- ⁴⁷Speigelman, F. *et al.* Density-functional tight-binding: basic concepts and applications to molecules and clusters. Vol. 5, p. 1-65, 2019
- ⁴⁸Dai, Y.; Sun, K. and Li, Y. Mo@Pt core-shell nanoparticles as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 757, p. 94-99, 2015
- ⁴⁹Lin, X. *et al.* A high-performance and anti-sulfur poisoning oxygen reduction reaction catalysts derive from molybdenum-doping on PtCo alloy nanoparticles surface. *Electrochimica Acta*. Vol. 462, p. 1-8, 2023
- ⁵⁰Wang, P. *et al.* Ultrathin PtMo-CeO_x hybrid nanowire assemblies as high-performance multifunctional catalysts for methanol oxidation, oxygen reduction, and hydrogen oxidation. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 429, p. 1-11, 2022
- ⁵¹Lin, R. *et al.* Embedding Pt-Ni octahedral nanoparticles in the 3D nitrogen-doped porous graphene for enhanced oxygen reduction activity. *Electrochimica Acta*. Vol. 391, p.1-10, 2021
- ⁵²Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office Multi-Year Program Plan/2024. Disponível em: <https://www.energy.gov/sites/default/files/2024-05/hfto-mypp-fuel-cell-technologies.pdf>. Acesso em: 04/04/2024
- ⁵³Fatmawati, D. A. *et al.* In-situ generation of enhanced Pd-Co nanoparticles using various stabilizing agents decorated on reduced graphene oxide as electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Nano-Structures & Nano-Objects*. Vol.38, p. 1-12, 2024

- ⁵⁴Rodrigues, M. V. F. *et al.* Studying electronic interactions, structure, and mechanism of PtMo-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 110, p. 797-806, 2024
- ⁵⁵Erini, N. *et al.* Comparative assessment of synthetic strategies toward active platinum–rhodium–tin electrocatalysts for efficient ethanol electro-oxidation. *Journal of Power Sources*. Vol. 294, p. 299-304, 2015
- ⁵⁶Li, M. *et al.* Ethanol oxidation on the ternary Pt–Rh–SnO₂/C electrocatalysts with varied Pt:Rh:Sn ratios. *Electrochimica Acta* .Vol 55, p. 4331-4338, 2010
- ⁵⁷Song, S. *et al.* Two-step sequence for synthesis of efficient PtSn@Rh/C catalyst for oxidizing ethanol and intermediate products. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 119–120, p. 227-233, 2012
- ⁵⁸LI, M. *et al.* The role of rhodium and tin oxide in the platinum-based electrocatalysts for ethanol oxidation to CO₂. *Electrochimica Acta*. Vol. 104, p. 454–461, 2013
- ⁵⁹Tiacianalli, E. A. *et al.* CO tolerance on PtMo/C electrocatalysts prepared by the formic acid method. *Electrochimica Acta*. Vol.48, p. 3527-3534, 2003
- ⁶⁰Maciá, M.D. *et al.* On the kinetics of oxygen reduction on platinum stepped surfaces in acidic media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 564, p. 141-150, 2004
- ⁶¹Silva-Júnior, L. C. *et al.* Analysis of the selectivity of PtRh/C and PtRhSn/C to the formation of CO₂ during ethanol electrooxidation. *Electrochimica Acta*. Vol. 112, p. 612-619, 2013
- ⁶²Sousa, E. A. *et al.* Ethanol electro-oxidation on partially alloyed Pt-Sn-Rh/C catalysts. *Electrochimica Acta*. Vol. 147, p.483-489, 2014
- ⁶³Tera, F. E. *et al.* Activity of PtSnRh/C nanoparticles for the electrooxidation of C1 and C2 alcohols. *Thin Solid Films*. Vol. 520, p. 5846-5850, 2012
- ⁶⁴Soffiati, G.; *et al.* Electrooxidation of C₄ Polyols on Platinum Single-Crystals: A Computational and Electrochemical Study. *The Journal of Physical Chemistry C*. Vol. 124, p. 14745–14751, 2020

⁶⁵Yukuhiro, V.Y.; *et al.* Effect of Cations on the Electro-Oxidation of Alcohols and Polyols on Pt: Activity, Selectivity, and Mechanistic Insights. *Current Opinion in Electrochemistry*. Vol. 52, 101705, 2025.

⁶⁶Teixeira, L.T.; *et al.* Sustainable Cellulose Nanofibers-Mediated Synthesis of Uniform Spinel Zn-Ferrites Nanocorals for High Performances in Supercapacitors. *International Journal of Molecular Sciences*. Vol. 24, 9169, 2023

⁶⁷de Lima, S.L.S.; *et al.* MnO₂-Ir Nanowires: Combining Ultrasmall Nanoparticle Sizes, O-Vacancies, and Low Noble-Metal Loading with Improved Activities towards the Oxygen Reduction Reaction. *Nanomaterials*. Vol. 12, p. 1-14, 2022

⁶⁸Ribeiro, G.A.C.; *et al.* Zn-doped MnO_x Nanowires Displaying Plentiful Crystalline Defects and Tunable Small Cross-Sections for an Optimized Volcano-Type Performance towards Supercapacitors. *Discover Nano*. Vol.18, p.1-16, 2023

⁶⁹Rangel de Melo Rodrigues, M.; *et al.* Application of AgPt Nanoshells in Direct Methanol Fuel Cells: Experimental and Theoretical Insights of Design Electrocatalysts over Methanol Crossover Effect. *ChemCatChem*. Vol. 14, 2022

⁷⁰Li, T.; Harrington, D.A. An Overview of Glycerol Electrooxidation Mechanisms on Pt, Pd, and Au. *ChemSusChem*. Vol. 14, p.1472–1495, 2021

⁷¹Terekhina, I.; White, J.; Cornell, A.; Johnsson, M. Electrocatalytic Oxidation of Glycerol to Value-Added Compounds on Pd Nanocrystals. *ACS Applied Nano Materials*. Vol. 6, p.11211–11220, 2023

⁷²Zhou, C.*et al.* Glycerol Electrooxidation to Value-Added C₁–C₃ Chemicals: Mechanism Analyses, Influencing Factors, Catalytic Regulation, and Paired Valorization. *Renewables*. Vol. 2, p.89–110, 2024

⁷³Rodrigues, M.V.F. *et al.* Facile Engineering of Pt-Rh nanoparticles over Carbon for composition-dependent activity and durability toward glycerol electrooxidation. *Hydrogen*. Vol. 6, p.1-15, 2025

⁷⁴Grimme, S.; Bannwarth, C.; Shushkov, P. A Robust and Accurate Tight-Binding Quantum Chemical Method for Structures, Vibrational Frequencies, and Noncovalent Interactions of Large Molecular Systems Parametrized for All Spd-Block Elements (Z = 1-86). *Journal of Chemical Theory and Computation*. Vol.13, p.1989–2009, 2017

- ⁷⁵Bannwarth, C. *et al.* Extended Tight-Binding Quantum Chemistry Methods. Wiley Interdiscip Rev Computational Molecular Science. Vol. 11, 2021
- ⁷⁶Huang, L.; *et al.* Combined EC-NMR and in Situ FTIR Spectroscopic Studies of Glycerol Electrooxidation on Pt/C, PtRu/C, and PtRh/C. ACS Catalysis. Vol. 6, p. 7686–7695, 2016.
- ⁷⁷Cavalcante Lima, C.; *et al.* Enhancing the Methanol Tolerance of Ultrasmall Platinum Nanoparticles and Manganese Oxide onto Carbon for Direct Methanol Fuel Cell: The Importance of the Synthesis Procedure. Electrochimistry Acta. Vol. 363, 2020
- ⁷⁸Kim, H.J.; Choi, S.M.; *et al.* Highly Active and Stable PtRuSn/C Catalyst for Electrooxidations of Ethylene Glycol and Glycerol. Applied Catalyst B. Vol. 101, p.366–375, 2011
- ⁷⁹Qin, B.; Yu, H.; *et al.* A Novel Ir/CeO₂-C Nanoparticle Electrocatalyst for the Hydrogen Oxidation Reaction of Alkaline Anion Exchange Membrane Fuel Cells. RSC Advances. Vol.7, p.31574–31581, 2017
- ⁸⁰Fang, L.; *et al.* RhPt/Graphite Catalysts for CO Electrooxidation: Performance of Mixed Metal and Alloyed Surfaces. Surface Science. Vol.631, p.258–266, 2015
- ⁸¹de Carmargo, V.F.; *et al.* High Activity of Pt–Rh Supported on C–ITO for Ethanol Oxidation in Alkaline Medium. Research on Chemical Intermediates. Vol. 46, p.1555–1570, 2020
- ⁸²Bai, J.; Mei, J.; Liao, T.; Sun, Z. Engineering Structure-Activity Relationships in Rhodium-Based Catalysts for Electrocatalysis. Coordination Chemistry Reviews. Vol. 528, 216418, 2025
- ⁸³Vidal-Iglesias, F.J. *et al.* Shape-dependent electrocatalysis: ammonia oxidation on platinum nanoparticles with preferential (1 0 0) surfaces. Electrochemistry Communications. Vol. 6, p. 1080-1084, 2004
- ⁸⁴Din, r. *et al.* Size-dependent shape distributions of platinum nanoparticles. Nanoscale advances. Nanoscale Advances. Vol. 4, p. 3978-3986, 2022
- ⁸⁵Vidal-Iglesias, F.J. *et al.* Electromchemical Characterization of shape-controlled Pt nanoparticles in different supporting electrolytes. ACS Catalysis. [Vol. 2](#), p. 901-910, 2012

⁸⁶Chen, Q-S. *et al.* The potential of zero total charge of Pt nanoparticles and polycrystalline electrodes with different surface structure: The role of anion adsorption in fundamental electrocatalysis. *Electrochimica Acta*. Vol. 55, p. 7982-7904,2012

ANEXO

CAP. 06

Anexo 01
Súmula Curricular

Marta Venancia França Rodrigues
martha.franca01@gmail.com



➤ **FORMAÇÃO**

- Doutorado em QUÍMICA UFMA – IFMA na Universidade Federal do Maranhão, UFMA, Brasil, com período sanduíche na Universidade de Alicante;
- Mestrado em Química na Universidade Federal do Maranhão, UFMA, Brasil;
- Graduação em Química na Universidade Federal do Maranhão, UFMA, Brasil.

➤ **ATUAÇÃO**

- Professora e assessora técnica da Coordenação de Pesquisa e Inovação do Instituto Estadual de Ciência e Tecnologia do Maranhão-IEMA;
- Membro do corpo editorial e revisora da Revista Técnico Científica do IEMA;
- Professora Bolsista do Programa de Apoio ao Ensino Da Universidade Estadual do Maranhão-UEMA.

➤ **PRODUÇÕES**

- **Rodrigues, M. V. F.**; Silva, A. C. A.; Pereira, F. S.; Liu, L.; Pereira, L. S.; Varela Junior, J. J. G.; Garcia, M. A. S.; R. B. L. Studying electronic interactions, structure, and mechanism of PtMo-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction. INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY ---, v. 110, p. 797-806, 2024.
- Lima, C.C. ; **Rodrigues, M. V. F.** ; Antonio F. M. Neto ; ZANATA, C. R. ; Pires, C.T.G.V.M.T. ; Luelc S. Costa ; Solla Gullón, J. ; FERNANDEZ, P. S. . Highly active Ag/C nanoparticles containing ultra-low quantities of sub-surface Pt for the electrooxidation of glycerol in alkaline media. APPLIED CATALYSIS B-ENVIRONMENTAL, v. 279, p. 119369, 2020.
- Bott Neto, J. L. ; **Rodrigues, M. V. F.** ; Silva, M. C. ; Carneiro-Neto, E. B. ; Wosiak, G. ; Mauricio, J. C. ; Pereira, E. C. ; Figueroa, S. J. A. ; Fernandez, P. S. . Versatile Spectroelectrochemical Cell For In Situ Experiments: Development, Applications And Electrochemical Behavior. Chemelectrochem ---, V. 1, P. 1, 2020.

- Costa, A. ; Macedo, E. R. ; Monteiro, I. N. ; **Rodrigues, M. V. F.** ; Dias, L. P. S. Estudo Teórico da Aromaticidade dos Compostos Heterocíclicos, Pirrol, Furano e Tiofenono Ensino Médio. Anais Do Congresso Internacional Movimentos Docentes 2024 Volume Iv. 4. Ed. Santo André: Sp: V&V Editora, 2024. v. Vol. 4;
- Costa, A. ; Costa, M. S. ; Batista, M. C. A. ; Costa, M. ; **Rodrigues, Marta Venancia França** ; Irineu, J. E. O. Como ser um(a) jovem cientista no IEMA. 1. ed. São Luís: , 2024.

➤ **TRABALHOS EM CONGRESSOS:**

- Martins, José De Arimatéa Conceição ; Silva, Paulo Rocha Da ; Nascimento, Laissa De Cássia Rodrigues Do ; Araújo, Antônia Silvia Da Silva ; **Rodrigues, Marta Venancia França** ; Cardoso, Ziel Dos Santos . Tabela Geoperiódica: uma proposta multidisciplinar. In: V Congresso Online Nacional de Química, 2023. Anais do V Congresso Online Nacional de Química - V CONDEQUI.
- Campos, Ingrid Reis ; Teixeira, Mayara Mondego ; **Rodrigues, Marta V. F.** ; Alcantara, Ana Clecia Santos De ; Lima, Roberto Batista De . Silver Phosphate As An Efficient And Low-Cost Catalyst For The Oxygen Reduction Reaction (ORR). In: 5th (ICAIC) International Conference for Academia and Industry Cooperation & 5th (IMMSEM) International Meeting in Materials Science and Engineering of Maranhão, 5th Gleeble Users Workshop South America, 2025, IFMA Campus Monte Castelo. Proceedings of the 5th (ICAIC) International Conference for Academia and Industry Co-operation & 5th (IMMSEM) International Meeting in Materials Science and Engineering of Maranhão, 5th Gleeble Users Workshop South America. Recife: Even3, 2025.
- **Rodrigues, M. V. F.**; Silva, A. C. A. ; Garcia, M. A. S. ; Varella Junior, J. J. G. . Estudo Teórico Da Atividade Catalítica De NPs De Forma Controlada Na Reação De Redução De Oxigênio. In: 4th (Icaic) International Conference for Academia and Industry Co-operation & 4th (IMMSEM) International Meeting in Materials Science and Engineering of Maranhão / Primeiro encontro Internacional do Norte e Nordeste em Ciência e Engenharia de Materiais (F, 2023. 4th (ICAIC) International Conference for Academia and Industry Co-operation & 4th (IMMSEM) International Meeting in Materials Science and Engineering of Maranhão / Primeiro encontro Internacional do Norte e Nordeste em Ciência e Engenharia de Materiais.

- **Rodrigues, M. V. F.;** Silva, A. C. A.; Lima, R. B.; Varela Junior, J. J. G.; Garcia, M. A. S.. Avaliação Da Atividade Catalítica De Estruturas Core-Shell Pt@Mo Na Reação De Redução De Oxigênio. In: 4th (ICAIC) International Conference for Academia and Industry Co-operation & 4th (IMMSEM) International Meeting in Materials Science and Engineering of Maranhão / Primeiro encontro Internacional do Norte e Nordeste em Ciência e Engenharia de Materiais (F, 2023. 4th (ICAIC) International Conference for Academia and Industry Co-operation & 4th (IMMSEM) International Meeting in Materials Science and Engineering of Maranhão / Primeiro encontro Internacional do Norte e Nordeste em Ciência e Engenharia de Materiais.
- **Rodrigues, M. V. F.;** Silva, A. C. A.; Lima, R. B.; Garcia, M. A. S.; Varela Junior, J. J. G. Aplicação de NPs Pt@Mo na Reação de Redução de Oxigênio: estudo teórico e experimental. 2024. (Apresentação de Trabalho/Outra).

➤ **PROJETOS DE ENSINO**

- Primeira Mostra Científica CITY TECH IEMA Cidades Inteligentes: Tecnologia e Sustentabilidade para o Futuro do Maranhão - projeto aprovado pelo CNPq- Coordenadora do Projeto;
- Primeira Olimpíada de Conhecimento da Amazônia Legal (OBAL) - projeto aprovado pelo CNPq- Colaboradora do Projeto;
- Primeira Mostra Científica em Física, Astronomia e Astronáutica (MCFA²) – "Ciência para Todos: Valorizando a Diversidade Cultural e os Saberes Ancestrais"- projeto aprovado pelo CNPq- Colaboradora do Projeto.

➤ **PREMIAÇÕES:**

- Trabalho premiado na área de Físico-Química no 1º EPQuim UFMA-IFMA: Encontro De Cooperação Dos Programas De Pós Graduação Em Química, Universidade Federal do Maranhão.
- Honra ao mérito, Olimpíada Nacional de Ciências-mcti.
- Front Cover: Versatile Spectroelectrochemical Cell for In Situ Experiments: Development, Applications, and Electrochemical Behavior, Chemelectrochem.