

# **DESENVOLVIMENTO DE ELETROCATALISADORES BIMETÁLICOS PTCO SUPORTADOS EM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO PARA OXIDAÇÃO DIRETA DO METANOL**

**DEVELOPMENT OF BIMETALLIC PTCO ELECTROCATALYSTS SUPPORTED  
ON REDUCED GRAPHENE OXIDE FOR DIRECT METHANOL OXIDATION**

Ciências Exatas e da Terra • 28/08/2026

REGISTRO DOI: [10.70773/revistatopicos/787893919](https://doi.org/10.70773/revistatopicos/787893919)

---

Maria Iaponeide Fernandes Macêdo

Carolina Gonçalves dos Santos

Elaine Barros da Silva

Bruno de Souza Matos

Stefane Vieira de Andrade

Eliel de Amorim Camilo

André da Silva Barbosa

Neyda de La Caridad Om Tapanes

---

## RESUMO

A obtenção de óxido de grafeno reduzido (RGO) a partir do grafite em flocos foi realizada através do método de oxidação Hummers modificado e do método de redução química com borohidreto de sódio com o intuito de obter o melhor RGO para aplicação como suporte de catalisadores (PtCo) para células a combustível de metanol direto (DMFC). O material obtido foi caracterizado por área superficial específica ( $S_{BET}$ ), condutividade elétrica (CE), DRX, FTIR, RAMAN, MEV-FEG, EDS, MET e medidas eletroquímicas. Os resultados indicaram propriedades importantes obtidas para o desempenho como um bom suporte do catalisador de PtCo devido a CE elevada ( $6,2 \times 10^3 \text{ S/m}$ ), associada a uma grande  $S_{BET}$  de  $320 \text{ m}^2/\text{g}$  e efeito de sinergia e ancoragem. Constatou-se que PtCo/RGO apresenta atividade eletrocatalítica e estabilidade para oxidação de metanol, o que pode ser atribuído não apenas ao efeito sinérgico dos componentes ativos bimetálicos, mas também à alta dispersão das nanopartículas de liga de PtCo na superfície do RGO, alta resistência à corrosão e boa hidrofobicidade. Conclui-se que o equilíbrio perfeito dessas propriedades é o que transforma o PtCo/RGO no catalisador ideal para extrair a máxima performance e durabilidade do catalisador nas células a combustível DMFC. Valor de ECSA muito maior no PtCo/RGO ( $75,8 \text{ m}^2/\text{g}$ ) do que Pt/RGO ( $32,4 \text{ m}^2/\text{g}$ ) deve ser em razão da presença de átomos de Co no catalisador que coloca Pt em um estado mais reduzido do que na ausência de Co, o que é benéfico para o início da desidrogenação do metanol e a promoção da atividade eletroquímica. A maior razão  $I_F/I_R$  para os catalisadores Pt/RGO (1,08) e PtCo/RGO (1,28) favoreceu a melhor capacidade anti-venenamento para oxidação de metanol, que pode ser atribuída não apenas ao componente de óxido de cobalto, que fornece uma fonte de oxigênio suficiente para

a oxidação de espécies carbonáceas, mas também à alta dispersão de nanopartículas de liga de PtCo no suporte RGO. Após 2000s de polarização, o PtCo/RGO mostra a maior densidade de corrente, confirmando seu melhor desempenho eletrocatalítico atribuídos às nanopartículas da liga PtCo e ao efeito sinérgico dos componentes ativos bimetálicos no catalisador PtCo/RGO.

**Palavras-chave:** Grafite em flocos; óxido de grafeno reduzido; Hummers modificado; borohidreto de sódio; PtCo/RGO; DMFC.

## ABSTRACT

The production of reduced graphene oxide (RGO) from flake graphite was carried out through the modified Hummers oxidation method and the chemical reduction method with sodium borohydride, aiming to obtain the best RGO for use as a support for catalysts (PtCo) in direct methanol fuel cells (DMFC). The material obtained was characterized by specific surface area ( $S_{BET}$ ), electrical conductivity (EC), XRD, FTIR, RAMAN, FEG-SEM, EDS, TEM, and electrochemical measurements. The results indicated important properties for performance as a good support for the PtCo catalyst due to high EC ( $6.2 \times 10^3$  S/m), associated with a large  $S_{BET}$  of 320  $m^2/g$  and synergy and anchoring effects. It was found that PtCo/RGO shows electrocatalytic activity and stability for methanol oxidation, which can be attributed not only to the synergistic effect of the bimetallic active components but also to the high dispersion of PtCo alloy nanoparticles on the surface of the RGO, there is high corrosion resistance and good hydrophobicity. It is concluded that the perfect balance of these properties is what makes PtCo/RGO the ideal catalyst to extract maximum performance and durability from the catalyst in DMFC fuel cells. The much higher ECSA value in PtCo/RGO (75.8  $m^2/g$ ) compared to Pt/RGO (32.4  $m^2/g$ ) is likely due to the presence of Co atoms in the catalyst, which puts Pt in a more

reduced state than without Co, which is beneficial for the onset of methanol dehydrogenation and for promoting electrochemical activity. The higher IF/IR ratio for the Pt/RGO (1.08) and PtCo/RGO (1.28) catalysts favored better anti-poisoning capacity for methanol oxidation, which can be attributed not only to the cobalt oxide component, which provides a sufficient oxygen source for the oxidation of carbonaceous species but also to the high dispersion of PtCo alloy nanoparticles on the RGO support. After 2000s of polarization, the PtCo/RGO shows the highest current density, confirming its better electrocatalytic performance attributed to the PtCo alloy nanoparticles and the synergistic effect of the bimetallic active components in the PtCo/RGO catalyst.

**Keywords:** Flake graphite; reduced graphene oxide; modified Hummers method; sodium borohydride; PtCo/RGO; DMFC.

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda do consumo de energia mundial exige o desenvolvimento de sistemas e dispositivos de alto desempenho que possibilitem um consumo mais eficiente, além de evitar danos ao meio ambiente e esgotamento de recursos a longo prazo. No contexto das células a combustível de metanol direto (DMFCs), a busca por suportes nanoestruturados eficientes é fundamental para otimizar o desempenho de eletrocatalisadores a base de Platina. A cinética inerentemente lenta da reação de redução de oxigênio (RRO) exige uma elevada carga de catalisadores à base de platina pura (Pt), o que eleva drasticamente os custos de produção e limita a durabilidade do sistema devido aos mecanismos de degradação do metal nobre sob condições operacionais severas.

Para superar essas limitações sem inflacionar o custo dos dispositivos, a eletrocatalise moderna tem focado no design de ligas bimetálicas, como a platina-cobalto (PtCo), que não apenas reduzem a quantidade necessária de Pt, mas também otimizam a energia de ligação com os intermediários do oxigênio através de efeitos geométricos e eletrônicos, promovendo efeitos sinérgicos que facilitam a dessorção de intermediários envenenantes e aceleram a oxidação direta do metanol (BARONIA *et al.*, 2021; SINGHAL, 2021, CHEN *et al.*, 2026).

Paralelamente à engenharia da liga metálica, a escolha do material de suporte desempenha um papel crucial na dispersão e na estabilidade das nanopartículas catalíticas. A síntese do óxido de grafeno reduzido (RGO) têm despertado grande interesse na eletrocatalise devido às suas excelentes propriedades elétricas, elevada área superficial e alta estabilidade química (LIU *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2024).

A utilização do RGO como suporte amplia esses benefícios ao melhorar a dispersão e a incorporação do RGO como suporte, que não apenas melhora a dispersão e a ancoragem das nanopartículas de PtCo, mas também promove efeitos sinérgicos que favorecem a oxidação direta do metanol e aumentam a tolerância ao envenenamento por intermediários da reação, como o monóxido de carbono (SHALABY *et al.*, 2023; ZHANG *et al.*, 2022).

Contudo, a consolidação desses nanomateriais em escala prática ainda enfrenta gargalos críticos. A tendência natural ao reempilhamento das folhas de RGO por forças de van der Waals reduz drasticamente a área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA) disponível para a ancoragem do catalisador (WANG *et al.*,

2022). Além disso, a lixiviação do cobalto em meio ácido e a sinterização das nanopartículas sob potenciais operacionais elevados comprometem a durabilidade do sistema bimetálico a longo prazo (BARONIA; GOEL; SINGHAL, 2021; ZHANG *et al.*, 2022).

Nesse contexto, a busca por soberania tecnológica e sustentabilidade econômica direciona o olhar para cadeias de suprimentos estratégicas. O Brasil, detentor de uma das maiores reservas mundiais de grafite natural (SGP-CPRM, 2021), apresenta um cenário favorável para a produção local de óxido de grafeno reduzido (RGO).

Neste sentido, este trabalho propõe o desenvolvimento de suporte nanoestruturados de RGO obtidos a partir do precursor grafite nacional para a ancoragem de nanopartículas de PtCo, visando maximizar a atividade catalítica e a estabilidade frente à reação de redução de oxigênio (RRO) em células a combustível de metanol direto (DMFC), unindo o potencial mineral do país ao estado da arte em energia sustentável. Optou-se usar o método Hummers modificado, que é eficiente para produzir óxido de grafeno (GO) seguida de redução com borohidreto de sódio produzindo o RGO com o intuito de obter propriedades satisfatórias como: alta área superficial específica, alta condutividade elétrica, boa hidrofobicidade que são determinantes para aplicações eletrocatalíticas.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1. Reagentes e Materiais**

A grafite de alta pureza, denominado de Graflake 99580 (99% de pureza) foi fornecido pela Empresa Nacional de Grafite S.A e usado

na síntese do (RGO). O  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e o  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merk) foram usados como materiais precursores de Pt e Co e usados na preparação dos eletrocatalisadores de ânodo. Os produtos químicos da Merk ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{NaBH}_4$ ) foram de grau analítico, 99,99% de pureza e usados para preparar o suporte RGO e os catalisadores PtCo/RGO e Pt/RGO para comparação. Nafion<sup>(R)</sup> 117 (DE 521, Dupont) foi usado para preparar a suspensão catalítica. Os reagentes  $\text{CH}_3\text{OH}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foram usados como combustível e eletrólito respectivamente.

## **2.2. Síntese do Óxido de Grafeno Reduzido (RGO) A Partir do Grafite em Flocos Pelo Método de Hummers Modificado (HUMMERS, OFFEMAN, 1958).**

Uma quantidade de 0,5g de pó de grafite natural (Graflake 9550, 90%) foi disperso em ácido sulfúrico concentrado (20ml,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ~98%) sob agitação em banho de gelo à temperatura de 0°C. O  $\text{NaNO}_3$  (0,5 g) e  $\text{KMnO}_4$  (1,5 g) foram adicionados lentamente sob controle rigoroso de temperatura para introduzir grupos funcionais oxigenados (epóxidos, hidroxilas, carboxilas) entre as camadas do grafite. Após manter a mistura em temperatura ambiente por 2 h, a temperatura foi elevada a 40°C e agitada por 30 min em ultrassom. Na mistura resultante foi adicionou-se 50 ml de água deionizada gelada, seguido de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1ml, 30%) para interromper a reação e consumir o excesso de íons permanganato e dióxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ), mudando a cor da solução para amarelo-brilhante. O material foi lavado sucessivamente com solução diluída de  $\text{HCl}$  (1mol/L) e água deionizada (via centrifugação a 12.000 rpm) até pH neutro para purificação e exfoliação. O GO foi redisperso em água deionizada (15 ml) sob ultrassom até formar uma dispersão coloidal homogênea e ajustou-se o pH para 9 usando uma solução diluída de  $\text{NaOH}$  para

estabilizar a dispersão e evitar a decomposição rápida do agente redutor ( $\text{NaBH}_4$ ). Adicionou-se  $\text{NaBH}_4$  à dispersão na proporção em massa de 1:1 de  $\text{RGO}:\text{NaBH}_4$ . A mistura foi submetida a refluxo à temperatura de  $80^\circ\text{C}$  sob agitação constante por 4 horas. Conforme a redução ocorre, a cor da dispersão muda de amarelado para preto opaco, sinalizando a precipitação do RGO pela restauração parcial dos domínios conjugados  $\text{sp}^2$  da rede cristalina e da hidrofobicidade. O sólido preto foi filtrado e lavado com água deionizada e etanol para remoção de sais e resíduos de boro, seco a vácuo ( $\sim 60^\circ\text{C}$ ) e desaglomeradas em almofariz de ágata e armazenado em dessecador.

### 2.3. Preparação do Nanoeletrocatalisador de PtCo/RGO

Para preparação do nanoeletrocatalisador de  $\text{PtCo/RGO}$  foram usados os precursores, o ácido cloroplátinico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e cloreto de cobalto ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) da Merk de pureza analítica (99,99%). Uma quantidade determinada de RGO foi dispersa em etilenoglicol e submetida a banho ultrassom por 1 hora para obtenção da suspensão homogênea. Adicionou-se as soluções quantidades estequiométricas dos precursores metálicos PtCo (3:1) à suspensão de RGO. A mistura foi mantida por 30 min para permitir a adsorção dos íons metálicos ( $\text{Pt}^{4+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ ). O pH da solução foi ajustado para 10 com solução diluída de NaOH em etilenoglicol, o que favorece a nucleação uniforme das nanopartículas. A mistura foi aquecida em sistema de refluxo sob atmosfera de nitrogênio a  $130^\circ\text{C}$  por 3 h. Após o resfriamento à temperatura ambiente, o sólido é separado por centrifugação e lavado repetidamente com água deionizada e etanol para remoção de cloretos e resíduos orgânicos, até atingir pH neutro. O material foi seco em estufa a vácuo a  $60^\circ\text{C}$  por 12h para formação de fase de liga metálica PtCo e ordenamento cristalino, e

em seguida submetido a um tratamento térmico em forno tubular a 500°C sob atmosfera redutora  $H_2/N_2$  por 2h. O catalisador 10%Pt/RGO foi preparado para comparação seguindo a metodologia sem o precursor de cobalto. (BARONIA, GOEL, SINGHAL, 2021; GUO *et al.*, 2012).

## **2.4. Caracterização**

As propriedades estruturais de RGO e PtCo/RGO foram estudadas por difração de raios X em pó usando o Rigaku miniflex-300 Difratorômetro de raios X de bancada com fonte de Cu  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,541\text{\AA}$ ). Os espectros infravermelhos do suporte sintetizado e dos eletrocatalisadores foram medidos no modo ATR usando Agilent Cary 360 espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Medições de Raman foram realizadas no Renishaw via espectrômetro reflexo dentro da faixa espectral de 500–3000/cm. Imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM) e EDS foram feitas com um microscópio LEO-1550. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram realizadas em um microscópio JEOL JEM- 2100 operando a 200 kV, depositando uma gota da dispersão da amostra em grade de cobre revestida com camada de carbono. A área superficial específica foi realizada no ASAP 2020 Plus da Micromeritics e a condutividade elétrica determinada em um condutivímetro de bancada microprocessador Bel W12D.

## **2.5. Medida de Atividade Eletroquímica**

As atividades eletrocatalíticas das amostras foram medidas em uma célula convencional de três eletrodos, utilizando uma estação de trabalho eletroquímica CHI 660B. A célula de três eletrodos consistia

em um fio de Pt servindo como contra eletrodo, um eletrodo de calomelano saturado (SCE) servindo como eletrodo de referência e um disco de carbono vítreo (GC) (3 mm de diâmetro) com catalisadores revestidos servindo como eletrodo de trabalho. O eletrodo de trabalho foi fabricado da seguinte forma: os 2 mg de pó de catalisador foram dispersos em uma solução mista (500  $\mu\text{L}$  de água, 500  $\mu\text{L}$  de etanol e 50  $\mu\text{L}$  de solução de Nafion 117 a 5%) com ultrassonicação por 30 minutos para formar uma suspensão homogênea preta. Em seguida, 20  $\mu\text{L}$  da suspensão resultante foram cuidadosamente pipetados na superfície do eletrodo de GC e o revestimento foi seco à temperatura ambiente por 1 hora. Os valores de ECSA dos catalisadores foram determinados por ciclos voltametria (CV) da absorção/dessorção de hidrogênio em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  à temperatura ambiente. A atividade eletrocatalítica dos catalisadores preparados para a oxidação do metanol foi caracterizada pela coleta de CVs em uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  e metanol 2 mol  $\text{L}^{-1}$  purgada com  $\text{N}_2$  a uma taxa de varredura de 20  $\text{mV s}^{-1}$ . Várias varreduras de ativação foram realizadas até que voltamogramas reprodutíveis fossem obtidos. Apenas os últimos voltamogramas foram usados para comparar a atividade catalítica dos catalisadores especificados. Os testes de cronoamperometria foram conduzidos a 0,5 V por um período de 30 min. e as curvas cronopotenciométricas foram registradas em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  e metanol 2 mol  $\text{L}^{-1}$ . O valor da corrente aplicada foi obtido a 0,5 V a partir da varredura direta do voltamograma cíclico correspondente.

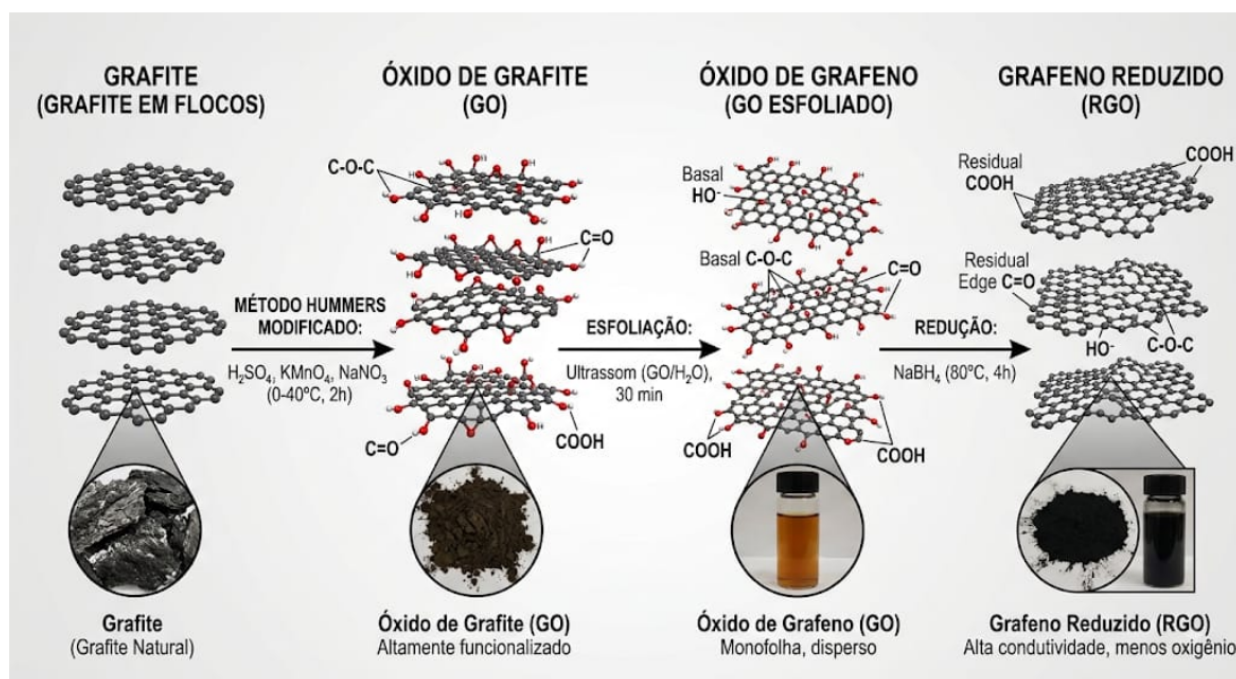
### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **3.1. Reação de Redução do Óxido de Grafeno (GO) Para Óxido de Grafeno Reduzido (RGO) Utilizando Borohidreto de Sódio**

( $\text{NaBH}_4$ ).

A Figura 1 apresenta o processo de obtenção do RGO a partir do grafite em flocos, utilizando o  $\text{NaBH}_4$ , que é um processo químico chave na ciência dos materiais para restaurar a condutividade elétrica e a estrutura de hibridização  $sp^2$  do carbono.

**Figura 1.** Processo de obtenção do RGO a partir do grafite em flocos.



**Fonte:** Elaborado pelos autores.

O óxido de grafeno (GO) possui uma estrutura rica em grupos funcionais oxigenados: Na base planar observam-se grupos epóxi ( $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ) e hidroxila ( $-\text{OH}$ ) e nas bordas grupos carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ) e carboxila ( $-\text{COOH}$ ).



Ao reagir com o  $\text{NaBH}_4$ , o íon hidreto ( $\text{H}^-$ ) atua como agente redutor, atacando principalmente os grupos carbonila e epóxi, convertendo-os em álcoois ou reestabelecendo as ligações duplas carbono-

carbono ( $C = C$ ) como representado o mecanismo de redução dos grupos funcionais do

GO que é feito através da doação do íon hidreto ( $H^-$ ) do  $NaBH_4$  como descrito abaixo:

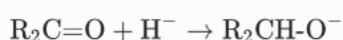
#### *Redução de Grupos Epóxi ( $-C - O - C -$ )*

(i) O íon hidreto ( $H^-$ ) ataca um dos carbonos do anel epóxi, promovendo a abertura do anel, produzindo a formação de um intermediário alcóxido que, após protonação (geralmente pela água do meio), forma um grupo hidroxila ( $-OH$ ) ou elimina a água para restaurar a ligação  $sp^2$  ( $C = C$ ).



#### *Redução de Carbonilas ( $C = O$ )*

(i) Ataque nucleofílico do hidreto ao carbono da carbonila.



(ii) Protonação do oxigênio para gerar um álcool secundário



O mecanismo químico do  $NaBH_4$  é altamente eficiente na redução de grupos carbonila ( $C = O$ ) e epóxidos ( $C - O - C$ ) a álcoois/membros conjugados, mas possui baixa reatividade frente a hidroxilas e carboxilas soltas. Por isso, a redução química produz um RGO com condutividade elétrica restaurada, porém com pequenos resíduos de oxigênio (SHIN, 2015; HUMMERS, OFFEMAN, 1958, MARCANO, 2010, STANKOVICH, 2007).

## 3.2. CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS: GRAFITE, GO, PT/RGO, PTCO/RGO

### 3.2.1. Condutividade Elétrica e Área Superficial Específica do Grafite do GO e RGO

A Tabela 1 mostra os valores das condutividades elétricas e das áreas superficiais do grafite, GO e RGO.

**Tabela 1.** Valores das condutividades elétricas e das áreas superficiais do grafite, *GO* e *RGO*.

| Material                            | Condutividade elétrica (S/m) | Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g) |
|-------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------------|
| Grafite (Graflake 9550, 90% pureza) | $7,1 \times 10^4$            | 10                                              |
| GO                                  | $1,2 \times 10^{-2}$         | 190                                             |
| RGO                                 | $6,2 \times 10^3$            | 320                                             |

**Fonte:** Elaborado pelos autores.

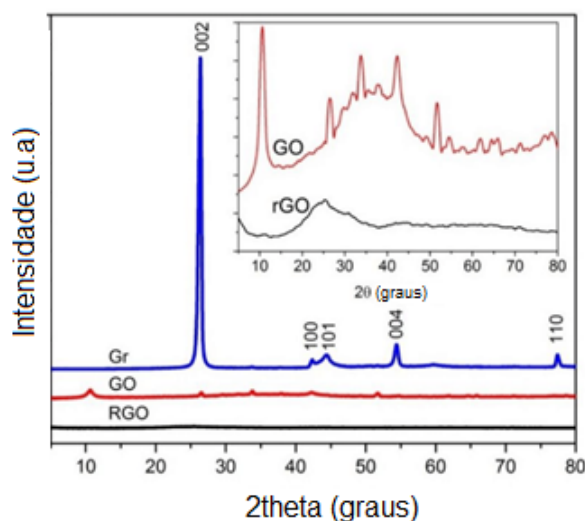
A análise comparativa das propriedades elétricas e estruturais mostra uma transição clara entre os materiais de carbono. O grafite, com condutividade elevada da ordem de  $7,1 \times 10^4$  S/m e área superficial reduzida (10 m<sup>2</sup>/g), apresenta estrutura altamente ordenada, mas limitada para aplicações catalíticas devido à baixa acessibilidade de sítios ativos. O óxido de grafeno (GO), por sua vez, exibiu um aumento expressivo da área superficial 190 m<sup>2</sup>/g, resultado da introdução de grupos oxigenados e da esfoliação das camadas. Contudo, esses grupos interrompem a conjugação da rede sp<sup>2</sup>,

reduzindo drasticamente a condutividade da ordem de  $1,2 \times 10^{-2} \text{ S/m}$ . Apesar disso, o GO favorece a dispersão homogênea de nanopartículas metálicas, sendo útil como precursor ou intermediário para suportes catalíticos. Após o processo de redução, o RGO recupera parte da estrutura gráfica, atingindo condutividade da ordem de  $6,2 \times 10^3 \text{ S/m}$  e área superficial elevada de  $320 \text{ m}^2/\text{g}$ . Essa combinação de alta área e boa condutividade torna o RGO um suporte ideal para catalisadores em reações eletroquímicas, equilibrando eficiência eletrônica e acessibilidade de sítios ativos.

#### *Difração de raios X(DRX)*

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios X do grafite (Gr), óxido de grafeno (GO) e grafeno reduzido (RGO).

**Figura 2.** Difratogramas de Raios X do Gr, GO e RGO.



**Fonte:** Elaborado pelos autores.

O DRX do grafite (Gr) apresenta um pico forte e estreito em  $2\theta \approx 26,6^\circ$ , que corresponde ao plano (002) associado ao espaçamento interplanar  $d \approx 0,335 \text{ nm}$ , indicando estrutura bem organizada com alto grau de cristalinidade. Outras reflexões (100) e (101) aparecem

em  $\approx 43^\circ$  e  $\approx 55^\circ$ , evidenciando o framework hexagonal cristalino do grafite. O DRX do óxido de grafeno (GO), observa-se que o pico (002) de grafite desaparece e surge um novo pico em torno de  $2\theta \approx 9-11^\circ$ , refletindo um espaçamento interlamelar aumentado para  $\sim 0,80$  nm devido à intercalação de grupos oxigenados ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ , epoxi) e moléculas de água. Esse deslocamento para menor ângulo ( $2\theta$ ) e alargamento indicam esfoliação parcial e desorganização estrutural, típica do GO.

Após a redução do (GO) o pico entre  $\approx 9-11^\circ$  desaparece e retorna um pico mais amplo centrado entre  $\approx 24-26^\circ$ , indicando reestruturação parcial das camadas  $\pi$ -conjugadas e redução dos grupos oxigenados. O alargamento do pico (002) sinaliza menor ordem cristalina, possível presença de camadas mono ou bicamadas de carbono e defeitos presentes mesmo após a redução. Espaçamento  $d_{002}$  reduzido de  $\sim 0,80$  nm no GO a  $\sim 0,34$  nm no RGO, aproximando-se do grafite original, confirmando a remoção de grupos oxigenados e contração das camadas (XU, WU, ZHU *et al.*, 2008).

A Figura 3 mostra o DRX da Pt/C, Pt/RGO, PtCo/RGO para comparação das estruturas. No DRX do catalisador PtCo/RGO observam-se pequenos picos metálicos em torno de  $2\theta \approx 39^\circ$ ,  $46^\circ$  e  $67^\circ$ , correspondentes aos planos (111), (200) e (220) da estrutura cúbica centrada na face (fcc) de Pt e sua liga com PtCo (JCPDS 87-0646).

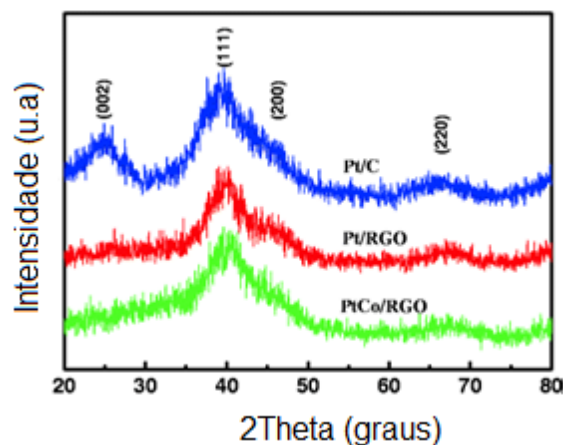
A intensidade reduzida dos picos de RGO indica que a superfície foi parcialmente coberta ou intercalada pelas nanopartículas PtCo bem dispersas localmente. A leve mudança nos ângulos ou largura dos picos metálicos comparado a Pt puro sugere a formação de uma

liga PtCo, implicando sinergia eletrônica entre Pt e Co (XIONG, KANNAN, MANTHIRAM, 2002). A partir da largura dos picos metálicos dos DRX e usando a Equação de Scherrer foram calculados o tamanho médio das nanopartículas para Pt/RGO e PtCo/RGO e obtidos os valores de 4.2 e 9 nm respectivamente.

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta \text{ (Equação 1)}$$

Onde: K é a constante de Scherrer,  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de raios X utilizado (1,54184 Å),  $\beta$  é a largura total à meia altura (FWHM) do pico e  $\theta$  é o ângulo de Bragg. A constante de Scherrer denota a forma da partícula e seu valor é geralmente considerado como 0,9.

**Figura 3.** DRX dos catalisadores Pt/RGO, PtCo/RGO e do Pt/C para comparação.



**Fonte:** Elaborada pelos autores.

A Tabela 1 mostra um comparativo dos picos de DRX dos materiais.

**Tabela 1.** Comparativo dos picos de DRX dos materiais.

| Material | Pico principal (002) | d - Espaçamento | Comentários adicionais |
|----------|----------------------|-----------------|------------------------|
|          |                      |                 |                        |

|          |                     | (nm)    |                                   |
|----------|---------------------|---------|-----------------------------------|
| Grafeno  | 26,6°               | ~ 0,335 | Cristalinidade alta               |
| GO       | 9–11°               | ~ 0,80  | Camadas oxigenadas e exfoliação   |
| RGO      | 24–26° (amplo)      | ~ 0,34  | Reconstrução parcial com defeitos |
| PtCo/RGO | 24–26° + picos PtCo | ~ 0,34  | Presença de liga PtCo             |

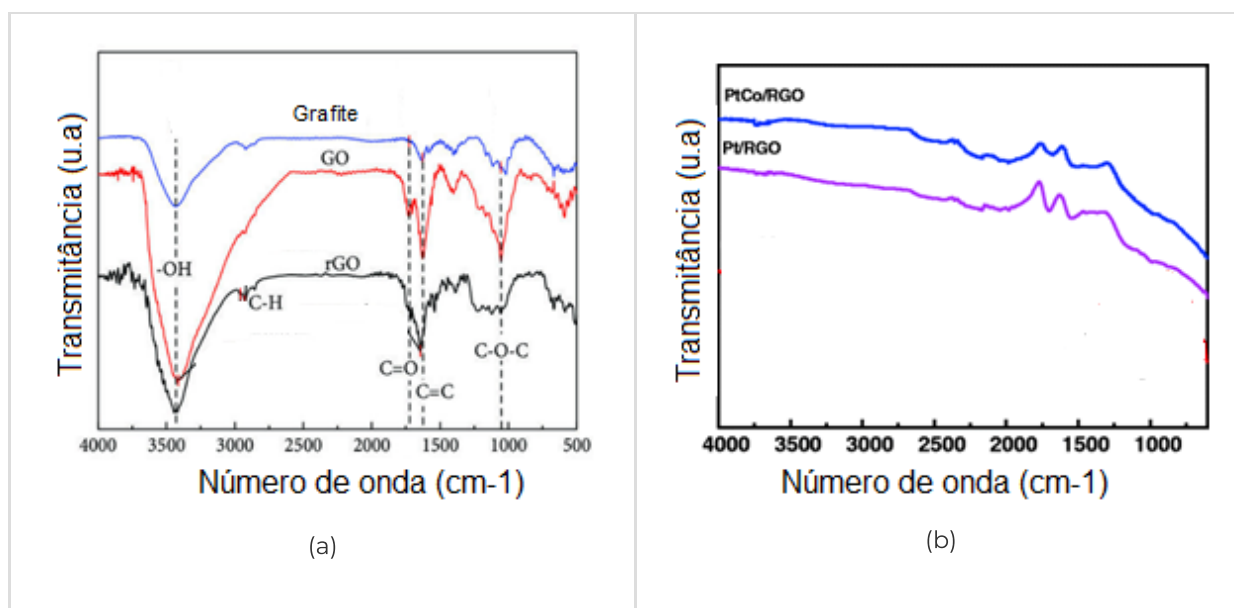
**Fonte:** Elaborado pelos autores.

O deslocamento dos picos e a forma das curvas mostram claramente as transformações estruturais desde a oxidação até a funcionalização com o catalisador. A presença dos picos PtCo na amostra funcionalizada confirma a deposição e formação da liga PtCo no suporte RGO.

*Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)*

A Figura 4 mostra os espectros de FTIR dos materiais Grafite, GO, RGO e dos catalisadores Pt/RGO e PtCo/RGO.

**Figura 4.** Espectros FTIR: (a) Grafite, GO, RGO e (b) Pt/RGO e PtCo/RGO.



**Fonte:** Elaborado pelos autores.

O espectro FTIR do grafite (Figura 4(a)) apresenta duas bandas principais: Uma  $\sim 3440\text{cm}^{-1}$  da vibração de estiramento O–H, atribuída a umidade superficial ou grupos hidroxila adsorvidos e a outra  $\sim 1630\text{cm}^{-1}$ , atribuída à vibração C=C aromática, característica da estrutura cristalina do grafite. No espectro FTIR do GO observa-se cinco bandas:  $\sim 3415\text{cm}^{-1}$  (estiramento O–H – grupos hidroxila ou água intercalada),  $\sim 1720\text{cm}^{-1}$  (forte pico de carbonila C=O, formado durante a oxidação),  $\sim 1620\text{cm}^{-1}$  (vibração C=C remanescente),  $\sim 1360\text{cm}^{-1}$  (vibração C–OH – grupos hidroxila alcoólicos),  $\sim 1057\text{cm}^{-1}$  (estiramento C–O/C–O–C (epóxidos/alcoóis)). Essas bandas confirmam incorporação de diversos grupos oxigenados, essenciais para aumentar hidrofobicidade e espaçamento entre camadas (ZHAG, YANG, SHEN *et al.*, 2010; ZAABA, FOO, HASHIM *et al.*, 2017).

No espectro FTIR do RGO observa-se bandas de intensidades reduzidas em: O–H ( $3415\text{cm}^{-1}$ ), C=O ( $1720\text{cm}^{-1}$ ), C–OH ( $1360\text{cm}^{-1}$ ) e C–O ( $1057\text{cm}^{-1}$ ) e destaca-se a banda  $\sim 1620\text{--}1630\text{cm}^{-1}$  (C=C), mais pronunciada, indicando restauração parcial da estrutura  $\pi$ -conjugada. Surgem novas bandas discretas entre  $1490\text{--}1580\text{cm}^{-1}$ ,

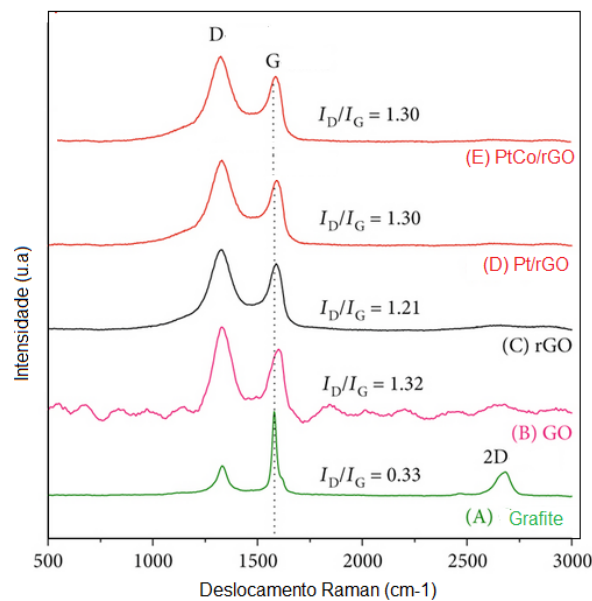
atribuídas às vibrações esqueléticas de grafeno, evidência do reparo da estrutura basal. A intensidade diminuída das bandas de oxigênio confirma sucesso na remoção parcial dos grupos funcionais, gerando RGO com preservação de funcionalidade e condutividade, porém ainda com defeitos (útil para nucleação de nanopartículas PtCo) (KARTICK, SRIVASTAVA, SRIVASTAVA, 2013; FARANGI, GHARIBI, JAVAHERI, 2016).

A Figura 4(b) apresenta o espectro FTIR do catalisador PtCo/RGO é muito similar ao do Pt/RGO, confirmando que a redução foi eficaz antes do depósito das nanopartículas. Bandas residuais de oxigênio são mínimas, o que mostra que a superfície permaneceu amplamente restaurada. Não aparecem bandas intensas novas, possivelmente porque grupos metálicos (Pt/Co) não geram sinais FTIR fortes, ou estão ocultos pela intensidade da estrutura de carbono. Observa-se diminuição ainda maior das bandas O–H e C–O, o que indica possível interação ou cobertura do suporte por PtCo, confirmando integração eficiente ao suporte (ZHAG, YANG, SHEN *et al.*, 2010; ZAABA, FOO, HASHIM *et al.*, 2017; KARTICK, SRIVASTAVA, SRIVASTAVA, 2013; FARANGI, GHARIBI, JAVAHERI, 2016).

### *Espectroscopia Raman*

A Figura 5 apresenta os espectros Raman do Grafite, GO, RGO, Pt/RGO e PtCo/RGO que é uma análise importante e efetiva para distinguir as estruturas regulares e irregulares do carbono.

**Figura 5.** Espectros Raman do Grafite, GO, RGO, Pt/RGO e PtCo/RGO.



**Fonte:** Elaborada pelos autores

O espectro Raman do grafite (Figura 5(A)) apresenta três picos bem conhecidos em  $1332\text{cm}^{-1}$  (banda D),  $1580\text{cm}^{-1}$  (banda G) e  $2685\text{cm}^{-1}$  (banda 2D) de materiais de grafite. A banda G e a banda D são atribuídas ao alongamento no plano (modo  $E_{2g}$ ) às vibrações fora do plano (modo de simetria  $A_{1g}$ ) dos átomos de carbono hibridizados  $sp^2$  na rede de grafite. Acredita-se que a banda D seja atribuída às vacâncias na camada de grafite ou em sua borda e pode estar relacionada aos defeitos no material de grafite. A banda 2D na faixa entre  $2500\text{-}2800\text{cm}^{-1}$  está relacionada ao número de camadas de grafite, que é atribuída aos materiais grafíticos. Uma redução acentuada na intensidade da banda 2D nos espectros de GO e RGO tornou possível definir uma estrutura de camada muito fina (várias camadas) desses materiais (FERRARI, ROBERTSON, 2000; STANKOVICK, DIKIN, PINER *et al.*, 2007).

Tanto a banda D quanto a banda G do GO são alargadas em comparação com a do grafite, indicando aumento de desordem. Além disso, o pico da banda D do GO está localizado quase na mesma frequência que o do grafite, enquanto o pico da banda G é

deslocado em  $20\text{ cm}^{-1}$  em direção às altas frequências (desvio para o azul) para  $1600\text{ cm}^{-1}$  (FU, WANG, 2011).

A banda G do RGO retornou próximo à posição inicial do grafite, o que confirmou a redução do GO. Caso contrário, a razão de intensidade da banda D para a banda G ( $I_D/I_G$ ) pode ser usada para avaliar a concentração de defeito ou grau de desordem da estrutura do carbono grafítico [34]. A razão  $I_D/I_G$  aumentou de 0,33 (grafite) para 1,32 (GO), 1,21 (RGO) e 1,30 (Pt/RGO) e (Pt/RGO) relacionada ao incremento de defeitos na rede de carbono. Observa que o processo reduzido preparando RGO multiplicou as hibridizações  $sp^3$  em folhas de carbono da hibridização  $sp^2$  em grafite. Além disso, as nanopartículas de Pt também contribuem para aumentar a desordem da rede RGO devido à incorporação na rede de carbono (RAY, SAHA, BASIRUDDIN *et al.*, 2011).

Para investigar melhor o efeito do processo de redução e da carga de Pt no grau de cristalização de RGO, os tamanhos de domínio cristalino do GO e RGO foram calculados a partir de uma equação empírica, representada abaixo, e usada para estimar o tamanho médio dos domínios grafíticos ( $L_a$ ) em materiais de carbono, como grafeno ou grafite, a partir de espectros de Raman (GRAF, MOLITOR, ENSSLIN *et al.*, 2007).

$$L_a = (2.4 \cdot 10^{-10}) \lambda_{\text{laser}}^4 (I_D/I_G)^{-1} \text{ (Equação 2)}$$

Onde:  $L_a$  = comprimento médio dos domínios cristalinos de grafite (em nanômetros);  $\lambda_{\text{laser}}$  = comprimento de onda do laser usado na espectroscopia Raman (em nm);  $I_D / I_G$  = razão entre a intensidade da banda D e da banda G no espectro Raman; Banda D= associada a defeitos e desordem estrutural; Banda G=associada às vibrações dos

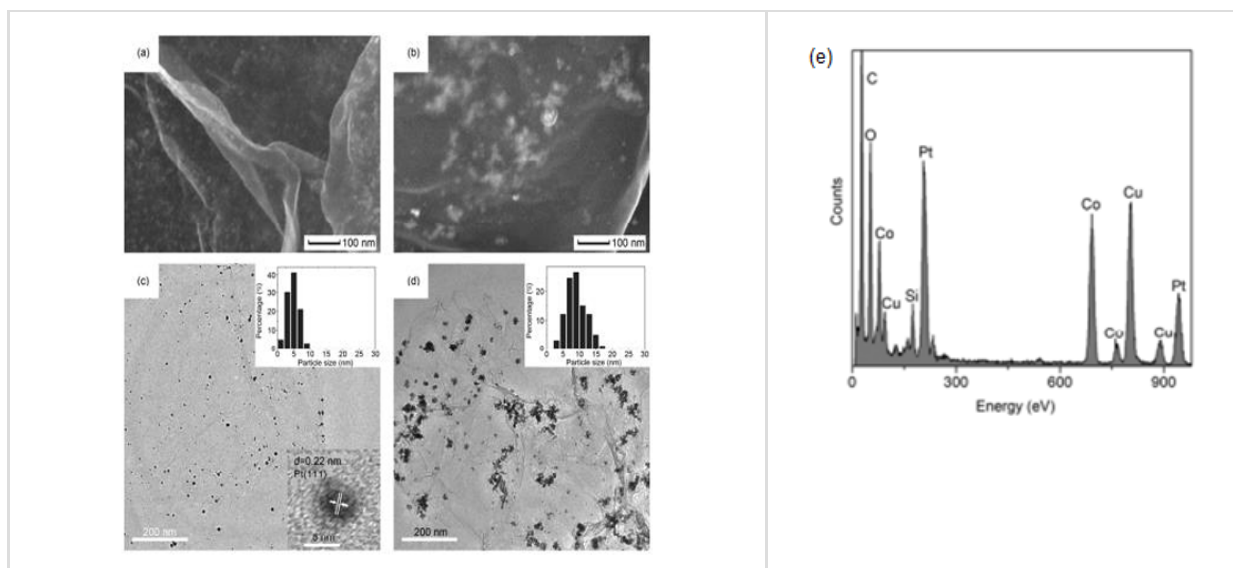
átomos de carbono em estruturas gráficas ordenadas e o fator  $2.4 \cdot 10^{-10}$  = constante de ajuste derivada de trabalhos experimentais (GRAF, MOLITOR, ENSSLIN *et al*, 2007).

Os valores obtidos dos tamanhos dos domínios cristalinos para amostras de GO, RGO e Pt/RGO e PtCo/RGO são de 12,5; 14,0; 13,0 e 13,0 nm respectivamente. O valor de  $L_a$  de RGO aumentou em comparação ao de GO, que pode ser atribuído ao aumento do domínio  $sp^2$  em RGO após o processo de redução. A diminuição no valor de  $L_a$  de RGO em Pt/RGO e PtCo/RGO pode estar relacionada à ancoragem de nanopartícula de Pt às folhas de RGO por meio da ligação covalente ao grupo oxigênio na estrutura de RGO. Quanto maior o valor de,  $I_D/I_G$  mais defeitos existem e consequentemente o tamanho dos domínios  $L_a$  é menor (CANÇADO TAKAI, ENOKI *et al*, 2006).

*Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FESEM), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e EDX*

As estruturas dos catalisadores obtidos podem ser verificadas por meio de análises morfológicas apresentadas na Figura 6.

**Figura 6.** Imagens de FESEM de (a) Pt/RGO e (b) PtCo/RGO; Imagens TEM e histogramas da distribuição de partículas de (c) Pt/RGO, (d) PtCo/RO e o espectro de EDX PtCo/RGO.



**Fonte:** Elaborado pelos autores.

A Figura 6(a) mostra as folhas de grafeno quase transparentes foram decoradas uniformemente pelas partículas de Pt em nanoescala. No caso do catalisador PtCo/RGO (Figura 6(b)), os tamanhos das partículas da liga PtCo são maiores do que os das partículas de Pt em Pt/RGO. Este resultado está de acordo com os resultados anteriores (ANTOLINI, SALGADO, GONZALEZ, 2005; ANTOLINI, SALGADO, GONZALEZ, 2006).

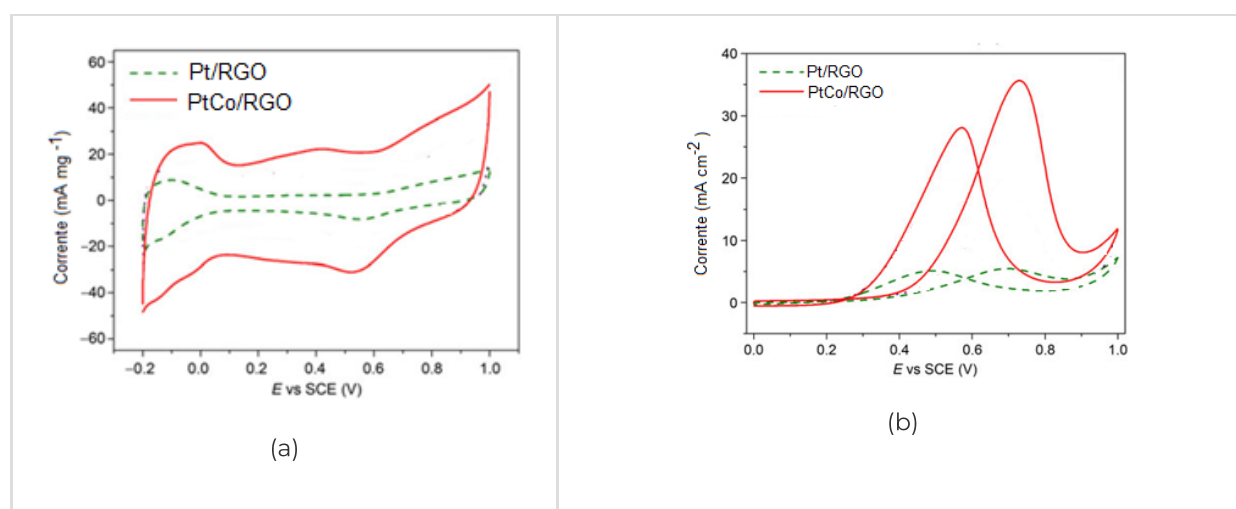
Observações semelhantes foram feitas com TEM conforme apresentado na Figura 6(c), poucas nanopartículas se espalharam para fora do suporte, sugerindo a forte interação entre as nanopartículas de Pt e o suporte. Enquanto isso, o valor de espaçamento  $d = 0,22$  nm coincide com o da Pt cúbica de face centrada (fcc) (111) (LI et al., 2010). As distribuições de tamanho foram obtidas medindo os tamanhos de 100 partículas selecionadas aleatoriamente nas imagens TEM ampliadas. Os tamanhos médios de partículas dos catalisadores Pt/RGO, PtCo/RGO foram cerca de 4,4 e 9,1nm, respectivamente, concordando com os valores de DRX. Além disso, o espectro EDX obtido do catalisador PtCo/RGO na

Figura 4(e) mostra picos distintos de Pt e Co, confirmando ainda mais a presença dos metais Pt e Co no catalisador.

### *Medidas Eletroquímicas*

A Figura 7 mostra as curvas CV de Pt/RGO, PtCo/RGO. A área de superfície eletroquímica-mente ativa (ECSA) de um eletrocatalisador não apenas determina o número de sítios cataliticamente ativos disponíveis para uma reação eletroquímica, como também explica o e a um caminho condutor disponível para transferir elétrons para a superfície do eletrodo (SHARMA, GANGULI, PAPAKONSTANTINOU *et al.*, 2010; LI, GAO, CI *et al.*, 2010).

**Figura 7.** (a) CVs de Pt/RGO, PtCo/RGO em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  a uma taxa de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  entre  $-0,2$  e  $1,0 \text{ V vs. SCE}$ . (b) CVs de Pt/RGO, PtCo/RGO em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $2 \text{ mol L}^{-1}$  de metanol a uma taxa de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  entre  $0$  e  $1,0 \text{ V vs. SCE}$ .



**Fonte:** Elaborado pelos autores.

Os valores de ECSA podem ser calculados a partir da carga coulômbica para a adsorção e dessorção de hidrogênio (QH) na

varredura de potencial negativo (0 a -0,2 V vs. SCE) de acordo com a Equação 3 (POZIO, FRANCISCO, CEMMI *et al.*, 2002).

$$ECSA = \frac{Q_H}{[Pt] \times 0.21}, \quad (\text{Equação 3})$$

Onde: ECSA= A área de superfície eletroquimicamente ativa (m<sup>2</sup>/g); [Pt] representa a carga de platina no eletrodo; QH é a carga para dessorção de hidrogênio (mC/cm<sup>2</sup>) e 0,21 representa a carga necessária para oxidar uma monocamada de H<sub>2</sub> em Pt brilhante (mC cm<sup>2</sup>).

Os resultados calculados mostram que PtCo/RGO apresenta um valor de ECSA muito maior (75,8 m<sup>2</sup>/g) do que Pt/RGO (32,4 m<sup>2</sup>/g) (Tabela 2), demonstrando claramente que PtCo/RGO possui atividade eletroquímica muito maior do que Pt/RGO. Isso ocorre porque a presença de átomos de cobalto no catalisador coloca Pt em um estado mais reduzido do que na ausência de Co, o que é benéfico para o início da desidrogenação do metanol e a promoção da atividade eletroquímica.

**Tabela 2.** Comparação dos resultados de CV para os catalisadores Pt/RGO e PtCo/RGO.

| Eletrodo | ECSA (m <sup>2</sup> /g)<br>área de<br>superfície<br>eletroquímica<br>amente ativa | I <sub>F</sub> (mAcm <sup>-2</sup> )<br>densidade de<br>corrente de<br>pico anódica<br>direta | I <sub>R</sub> (mAcm <sup>-2</sup> )<br>densidade de<br>corrente de<br>pico anódica<br>reversa | I <sub>F</sub> /I <sub>R</sub> |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| Pt/RGO   | 32,4                                                                               | 5,4                                                                                           | 5,0                                                                                            | 1,08                           |
| PtCo/RGO | 75,8                                                                               | 35,8                                                                                          | 28,0                                                                                           | 1,28                           |

**Fonte:** Elaborado pelos autores.

As atividades eletrocatalíticas dos catalisadores de Pt/RGO, PtCo/RGO sintetizados para a reação de oxidação de metanol em meio ácido foram estudadas por voltametria cíclica. Conforme mostra a Figura 7(b), há dois picos de corrente irreversíveis durante a eletrooxidação do metanol que são tipicamente atribuídos, no pico da varredura direta, em torno de 0,7 V, para a oxidação do metanol, e no pico da varredura reversa, em torno de 0,5 V, à remoção das espécies carbonáceas incompletamente oxidadas (como o CO) formadas durante a varredura direta (CHETTY, XIA, KUNDU *et al.*, 2009).

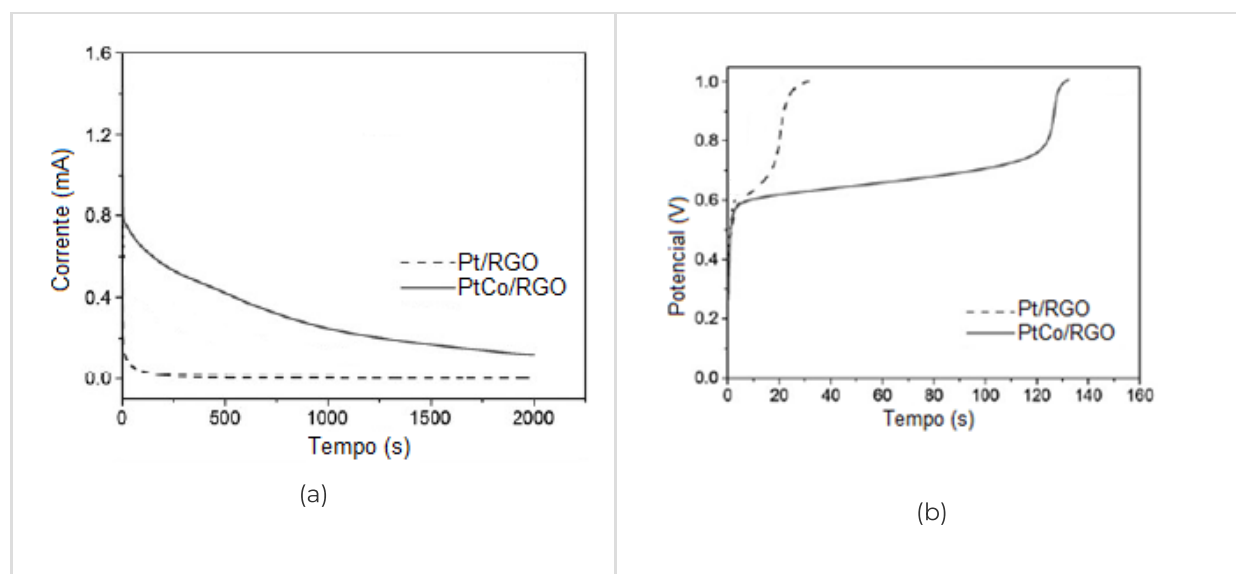
Os valores da densidade de corrente de pico anódica direta para os diferentes catalisadores seguem a mesma tendência que aqueles para ECSA com  $\text{PtCo/RGO} > \text{Pt/RGO}$ . A densidade de corrente de pico da varredura direta está associada à oxidação do metanol e, portanto, PtCo/RGO apresenta a melhor atividade eletrocatalítica. A razão entre a densidade de corrente de pico anódica direta ( $I_F$ ) e a densidade de corrente de pico anódica reversa ( $I_R$ ) pode ser empregada para avaliar a tolerância do catalisador ao acúmulo de espécies intermediárias de envenenamento na superfície do eletrodo. Uma razão maior indica uma remoção mais eficaz das espécies de envenenamento na superfície do catalisador (LI, GAO, CI *et al.*, 2010).

Conforme listado na Tabela 2, os valores de  $I_F/I_R$  para os catalisadores Pt/RGO e PtCo/RGO foram calculados e obtidos valores de 1,08 e 1,28, respectivamente. A melhor capacidade antienvenenamento de PtCo/RGO para oxidação de metanol pode ser atribuída não apenas ao componente de óxido de cobalto, que fornece uma fonte de

oxigênio mais suficiente para a oxidação de espécies carbonáceas, mas também à alta dispersão de nanopartículas de liga de PtCo no suporte RGO.

Para aplicações práticas, é de grande importância melhorar a durabilidade dos eletrodos. As atividades eletrocatalíticas de longo prazo e as estabilidades dos catalisadores Pt/RGO e PtCo/RGO foram examinadas por cronoamperometria para oxidação de metanol a 0,5 V como apresentado na Figura 8.

**Figura 8.** (a) Resposta cronoamperométrica registrada a 0,5 V (vs. SCE) em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e metanol a  $2 \text{ mol L}^{-1}$  para Pt/RGO, PtCo/RGO, (b) Curvas cronopotenciométricas de Pt/RGO, PtCo/RGO na solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e metanol a  $2 \text{ mol L}^{-1}$ .



**Fonte:** Elaborado pelos autores.

Conforme mostra a Figura 8(a), as correntes dos catalisadores diminuíram rapidamente no estágio inicial, supostamente devido ao envenenamento do catalisador por espécies carbonáceas intermediárias quimissorvidas, formadas durante a reação de oxidação do metanol (LI, TANG LI *et al.*, 2009). As correntes decaíram

gradualmente e um estado pseudoestacionário foi alcançado. Após 2000s de polarização, o PtCo/RGO ainda exibiu a maior densidade de corrente, confirmando seu melhor desempenho eletrocatalítico. Os resultados podem ser atribuídos às partículas menores da liga PtCo e ao efeito sinérgico dos componentes ativos bimetálicos no catalisador PtCo/RGO.

A Figura 8(b) mostra as curvas cronopotenciométricas dos catalisadores Pt/RGO, PtCo/RGO. Para minimizar ao máximo a influência da atividade eletrocatalítica dos catalisadores, o valor da densidade de corrente anódica aplicada é o mesmo que o da densidade de corrente a 0,5 V no ramo direto do voltamograma cíclico correspondente.

A Figura 8(b) mostra que o potencial do eletrodo aumenta gradualmente inicialmente e, em seguida, atinge instantaneamente um potencial muito maior para os catalisadores. Isso se deve ao fato de que, durante o experimento cronopotenciométrico, os resíduos carbonáceos se acumulam na superfície dos eletrocatalisadores, levando a uma menor atividade eletrocatalítica dos catalisadores (LIU, CHEN, XIAO *et al.*, 1995). Assim, o potencial deve aumentar para satisfazer a corrente aplicada até que seja atingido um potencial em que maiores quantidades de  $H_2O$  possam ser decompostas (KRAUSA, VIELSTICH, 1995).

O tempo em que o potencial do eletrodo salta para um potencial mais alto pode ser usado para avaliar a capacidade anti-venenamento dos catalisadores (CHEN, WANG, LIU *et al.*, 2006). O tempo sustentado para esses catalisadores diminuiu de PtCo/RGO (~120 s) > Pt/RGO (~20 s) consistente com os valores de  $I_F/I_R$  baseados em testes de CV. Além disso, antes dos saltos de

potencial, o menor nível de potencial pode ser observado no eletrodo PtCo/RGO. Esses resultados sugerem ainda que o catalisador PtCo/RGO apresenta a melhor atividade eletrocatalítica e capacidade antienvenenamento.

#### **4. CONCLUSÃO**

A busca por suportes de catalisadores que aumentem eficiência e durabilidade de células a combustível tem colocado o óxido de grafeno reduzido (RGO) no centro das pesquisas por sua combinação única de condutividade elétrica, alta área superficial e versatilidade química. A rota de oxidação de grafite pelo método seguida de redução controlada pela  $\text{NaBH}_4$ , permitiu produzir RGO com propriedades determinantes para aplicações eletrocatalíticas.

O GO apresentou uma coloração marrom-amarelada translúcida e homogênea porque os grupos funcionais oxigenados (hidroxilas, epóxidos, carboxilas) tornam o material altamente hidrofílico, permitindo uma boa dispersão em água. Já o RGO apresenta uma cor preta intensa e opaca. A adição do agente redutor,  $\text{NaBH}_4$ , removeu grande parte dos grupos oxigenados, restaurando a rede conjugada  $sp^2$  do grafeno, o que aumenta a absorção de luz, tornando-o preto e restaurando a hidrofobicidade do material.

Resultados de alta condutividade elétrica ( $6,2 \times 10^3 \text{ S/m}$ ) e grande área superficial específica ( $320 \text{ m}^2/\text{g}$ ) do RGO proporcionaram uma boa dispersão das nanopartículas de PtCo, que foram produzidos com sucesso por meio de um método simples e reproduzível, favorecendo as reações eletrocatalíticas.

A área de superfície eletroquimicamente ativa (ECSA) obtida para o PtCo/RGO foi de  $75,8 \text{ m}^2/\text{g}$  que é de 2,34 vezes maior que o Pt/RGO ( $32,4 \text{ m}^2/\text{g}$ ) em razão da presença de átomos de Co que coloca a Pt em um estado mais reduzido devido a um efeito sinérgico gerado pela diferença de eletronegatividade e raio atômico, o que desloca a estrutura de bandas do metal e otimiza a energia de ligação com os intermediários químicos o que facilita a transferência de carga na reação de oxigênio (RRO), o que é benéfico para o início da desidrogenação do metanol e a promoção da atividade eletroquímica.

A maior razão ( $I_F/I_R$ ) entre a densidade de corrente de pico anódica direta ( $I_F$ ) e a densidade de corrente de pico anódica reversa ( $I_R$ ) dos catalisadores Pt/RGO (1,08) e PtCo/RGO (1,28) indica a maior tolerância ao envenenamento por espécies CO e maior atividade eletrocatalítica.

A melhor capacidade anti-envenenamento de PtCo/RGO para oxidação de metanol pode ser atribuída não apenas ao componente de óxido de cobalto, que fornece uma fonte de oxigênio suficiente para a oxidação de espécies carbonáceas, mas também à alta dispersão de nanopartículas de liga de PtCo no suporte RGO.

Constatou-se que PtCo/RGO apresenta melhor atividade eletrocatalítica, estabilidade e capacidade anti-envenenamento do que Pt/RGO para oxidação de metanol, o que pode ser atribuído não apenas ao efeito sinérgico dos componentes ativos bimetálicos, mas também à alta dispersão das nanopartículas de liga PtCo na superfície do óxido de grafeno reduzido (RGO).

Com a otimização adicional dos parâmetros, como o teor de RGO no catalisador e o controle em preparação, espera-se que a atividade eletrocatalítica de PtCo/RGO seja notavelmente aumentada. Dessa forma, o RGO se consolida como material promissor para suportes catalíticos de baixo custo e alto desempenho, especialmente em sistemas de energia sustentável, como células a combustível.

Espera-se que este trabalho abra uma nova possibilidade na investigação de catalisadores de liga de metal de transição Pt suportados em RGO e promova aplicações práticas em tecnologias de conversão de energia.

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pelo apoio financeiro concedido e à Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) pela concessão da Bolsa de Prociência da MIFM (2024-2027), Projetos de Extensão (7360/2025-2026; 8014/2025-2026; 8141/2025-2026 e ID25-FMTXNC/2026-2027) e ao Laboratório de Processos Industriais e Nanotecnologia (LPIN/UERJ) pela infraestrutura e suporte disponibilizados para a realização deste trabalho.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ANTOLINI, E; SALGADO J. R. C; GONZALEZ, E R., The methanol oxidation reaction on platinum alloys with the first row transition metals-the case of Pt-Co and -Ni alloy electrocatalysts for DMFCs: A short review. Appl Catal B: Environ, 63, 137–149, 2006.

BARONIA, R; GOEL, J; SINGHAL, S. K., Synthesis and Characterization of PtCo Alloy Nanoparticles Supported on a Reduced Graphene Oxide/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composite for Efficient Methanol Electro-Oxidation. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 21,1820-1829, 2021.

CANÇADO, L. G.; TAKAI, K.; ENOKI, T *et al.*, General equation for the determination of the crystallite size La of nanographite by Raman spectroscopy. Applied Physics Letters, 88, 163106-163115, 2006.

CHEN, J. H; WANG, M.Y; LIU B, *et al.*, Platinum catalysts prepared with functional carbon nanotube defects and its improved catalytic performance for methanol oxidation. J Phys Chem B, 110, 11775–11779, 2006.

CHETTY, R; XIA, W; KUNDU, S *et al.*, Effect of reduction temperature on the preparation and characterization of Pt-Ru nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes. Langmuir, 25, 3853–3860, 2009.

Exchange Membrane Modified with Graphene Oxide Nanosheet for Direct Methanol Fuel Cells. Processes, 11, 353- 367, 2023.

FARAJI, M; GHARIBI, H; JAVAHERI, M., High Pt loading on polydopamine functionalized graphene as a high performance cathode electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cells, Journal of Nanostructures, 6, 156–166, 2016.

FERRARI, A C; ROBERTSON, J., Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. Phys Rev B, 61: 14095–14107, 2000.

FU, Y; WANG, X., Magnetically separable ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-graphene catalyst and its high photocatalytic performance under visible light

irradiation. Ind Eng Chem Res, 50, 7210–7218, 2011.

GRAF, D; MOLITOR, F; ENSSLIN, K *et al.* Spatially resolved raman spectroscopy of single- and few-layer graphene. Nano Lett, 7, 238–242, 2007.

GUEUX, L. G., Experimental review: chemical reduction of graphene oxide (GO) to reduced graphene oxide (rGO) by aqueous chemistry. Nanoscale, 9, 7737-7751, 2017.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E., Preparation of Graphitic Oxide. Journal of the American Chemical Society, 80, 1339-1339, 1958.

KARTICK, B; SRIVASTAVA, S. K; I. SRIVASTAVA, I., Green synthesis of graphene, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 13, 4320–4324, 2013.

KRAUSA, M; VIELSTICH, W., Potential oscillations during metanol oxidation at Pt-electrodes Part 1: Experimental conditions. J. Electroanal Chem, 99, 7–12, 1995.

LI, Y. J; GAO, W; CL. L. J *et al.*, Catalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide for methanol electro-oxidation. Carbon, 48, 1124–1130, 2010.

LI, Y. M; TANG, L; H, LI., Preparation and electrochemical performance for methanol oxidation of pt/graphene nanocomposites. Electrochem Commun, 11, 846–849, 2009.

LIU, B; CHEN, J. H; XIAO, C.H, *et al.*, Preparation of Pt/MgO/CNT hybrid catalysts and their electrocatalytic properties for ethanol electrooxidation. Energy Fuels, 21, 1365–1369, 2007.

LIU, C; HU, S; YIN, L *et al.*, Micro Direct Methanol Fuel Cell Based on Reduced Graphene Oxide Composite Electrode. *Micromachines*, 12, 72-78, 2021.

MARCANO, D. C. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, 4, 4806-4814, 2010.

POZIO, A; FRANCESCO, M; CEMMI, A *et al.*, Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry. *J Power Sources*, 105, 13–19, 2002.

RAY, S. C; SAHA, A; BASIRUDDIN, S. K *et al.* Polyacrylate-coated graphene-oxide and graphene solution via chemical route for various biological application. *Diamond Relat Mater*, 20, 449–453, 2011.

SALGADO, J. R. C; ANTOLINI, E; GONZALEZ, E. R., Carbon supported Pt-Co alloys electrocatalysts for as methanol-resistant oxygen-reduction direct methanol fuel cells. *Appl Catal B: Environ*, 57, 283–290, 2005.

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL (SGB-CPRM). Potencial da grafita no Brasil abre caminho para produção expressiva de grafeno. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/>. Acesso em 15 agosto de 2026.

SHALABY, A. A; AZIZ, A.N; SPITALSKI, Z *et al.*, An Effective Methanol-Blocking Cation

SHARMA, S; GANGULY, A; PAPAKONSTANTINOU, P *et al.*, Rapid microwave synthesis of CO tolerant reduced graphene oxide-

supported platinum electrocatalysts for oxidation of methanol. J Phys Chem C, 114, 19459–19466, 2010.

SHIN, H.K., Efficient reduction of graphene oxide by sodium borohydride. International Journal of Hydrogen Energy, 40, 839-844, 2015.

STANKOVICH, S; DIKIN, D A; PINER, R D, *et al.* Synthesis of graphenebased nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. Carbon, 45,1558-1565, 2007.

XIONG, L; KANNAN, A. M; MANTIRAN, A., Pt-M (M = Fe, Co, Ni and Cu) electrocatalysts synthesized by an aqueous route for proton Exchange membrane fuel cells. Electrochem Commun, 4, 898–903, 2002.

XU, C; WU, X; ZHU, J *et al.* Synthesis of amphiphilic graphite oxide. Carbon, 46, 386-389, 2008.

YUNGI, YU; KANGCHENG, C; QIN, Wet *al.*, Recent progress on reduced graphene oxide supported Pt-based catalysts and electrocatalytic oxidation performance of metanol, international journal of hydrogen energy 48, 1785-1812, 2023.

ZAABA, N. I; FOO, K. L; HASHIM, U *et al.*, Synthesis of graphene oxide using modified hummers method: solvent influence, Procedia Engineering, 184, 469-477, 2017.

ZHANG, J.H; YANG, G.; SHEN, P *et al.*, Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid, Chemical Communications, 46, 1112–1114, 2010.

ZHAO, J; ZENG, H; LU, Z.X., Pt Nanowires on Monolayered Graphene Oxide for Electrocatalytic Oxidation of Methanol. ACS Applied Nano Materials, 5, 12890-12898, 2022.

---

<sup>1</sup> Doutora em Físico Química de Materiais Nanoestruturados pela Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP-SP. Docente da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Laboratório de Processos Industriais e Nanotecnologia - LPIN. E-mail: [acesse o artigo original para visualizar o e-mail](#). ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7928-8040>

<sup>2</sup> Mestranda do Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materias (PPGCTM) da Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ. Laboratório de Processos Industriais e Nanotecnologia - LPIN. E-mail: [acesse o artigo original para visualizar o e-mail](#). ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-5415-1387>

<sup>3</sup> Graduanda em Engenharia de Materiais pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro -UERJ. Laboratório de Processos Industriais e Nanotecnologia - LPIN. E-mail: [acesse o artigo original para visualizar o e-mail](#). ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-5838-2944>

<sup>4</sup> Graduando em Engenharia de Materiais pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro -UERJ. Laboratório de Processos Industriais e Nanotecnologia - LPIN. E-mail: [acesse o artigo original para visualizar o e-mail](#). ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-2795-8112>

<sup>5</sup> Graduanda em Tecnólogo em Construção Naval pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro -UERJ. Laboratório de Processos Industriais e Nanotecnologia - LPIN. E-mail: [acesse o artigo original](#)

para visualizar o e-mail. ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-0500-9706>

<sup>6</sup> Mestrando do Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materias (PPGCTM) da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ. Laboratório de Processos Industriais e Nanotecnologia - LPIN. E-mail: [acesse o artigo original para visualizar o e-mail](#). ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-1855-4095>

<sup>7</sup> Mestrando do Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materias (PPGCTM) da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ. Laboratório de Processos Industriais e Nanotecnologia - LPIN. E-mail: [acesse o artigo original para visualizar o e-mail](#). ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-2491-8778>

<sup>8</sup> Doutora em Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal de Rio de Janeiro UFRJ. Docente da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Laboratório de Processos Industriais e Nanotecnologia - LPIN. E-mail: [acesse o artigo original para visualizar o e-mail](#). ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9818-3655>