Gabriel Christiano da Silva

Investigação de catalisadores bifuncionais para as reações de redução e evolução de oxigênio em meio ácido.

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutor em ciências.

Área de concentração: Físico-química

Orientador: Prof. Dr. Edson A. Ticianelli

Exemplar Revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos
2019

*Dedico esta tese aos meus pais, Amauri e Maria Helena,
por todo esforço, incentivo e confiança.*

Agradecimentos

Aos meus pais, Amauri e Maria Helena, pela dedicação e esforço em sempre me proporcionar a melhor educação. Sem vocês esse trabalho não seria possível.

Ao Prof. Dr. Edson A. Ticianelli, pela orientação, discussões, e todo apoio desde que cheguei ao Grupo de Eletroquímica e, especialmente, ao longo do doutorado.

A Geyse de Aguiar, por todo amor, companheirismo e compreensão por todos os momentos de ausência.

Ao Valdecir A. Paganin, companheiro de trabalho ao longo dos últimos sete anos, por todos os ensinamentos e ajuda.

A todos os colegas do Grupo de Eletroquímica, os presentes e aqueles que já se foram, pelo convívio e discussões.

Ao Grupo de Estabilidade do *Helmholtz Institute Erlangen-Nürnberg for Renewable Energy*, em especial ao Dr. Serhiy Cherevko e ao Prof. Dr. Karl Mayrhofer, pela recepção no doutorado sanduíche, discussões e ensinamento. *Vielen Dank!*

Ao Flávio Nikkuni (Koxó), pela disponibilidade de ensinar a técnica de IL-TEM.

Aos amigos e familiares, por todo apoio e incentivo ao longo do doutorado.

Ao Instituto de Química de São Carlos e a todo o seu pessoal.

Às agências de fomento CAPES, CNPq e Fapesp, pelos auxílios financeiros.

A todos vocês e a outros que tenham contribuído para o desenvolvimento deste trabalho, meu sincero reconhecimento e meu muito obrigado!

*“A uns trezentos ou quatrocentos metros da Pirâmide me inclinei,
peguei um punhado de areia, deixei-o cair silenciosamente um pouco mais a diante
e disse em voz baixa: Estou modificando o Saara.
O ato era insignificante, mas as palavras nada engenhosas eram justas
e pensei que fora necessária toda a minha vida para que eu pudesse pronunciá-las”*
Jorge Luis Borges

Resumo

Células a combustível regenerativas unitizadas (URFCs) são dispositivos eletroquímicos capazes de atuar como um eletrolisador de água ou como uma célula a combustível. Contudo, para que o potencial de uma URFC seja plenamente alcançado é essencial o desenvolvimento de componentes ativos e estáveis nos dois modos de operação, em especial em relação ao catalisador a ser utilizado no eletrodo de oxigênio. Em meio ácido, catalisadores obtidos pela combinação de platina e óxido de irídio têm apresentado desempenho satisfatório para as reações de redução (RRO) e evolução de oxigênio (REO), mas a estabilidade desses materiais ainda é relativamente pouco explorada. Neste trabalho, catalisadores bifuncionais foram sintetizados pela deposição de nanopartículas de platina sobre óxido irídio amorfo (Pt/IrO_x) e cristalino (Pt/IrO_2), e caracterizados físico-quimicamente através de diferentes técnicas, como EDX, XRD, TEM, XPS e XAS. A caracterização eletroquímica e a avaliação da atividade catalítica foi realizada em célula eletroquímica de três eletrodos, no qual é mostrado que, enquanto catalisadores Pt/IrO_2 possuem maior atividade para a RRO, materiais Pt/IrO_x são mais ativos para a REO. A estabilidade dos catalisadores bifuncionais foi avaliada empregando-se diferentes protocolos de envelhecimento. Uma investigação detalhada dos processos de degradação foi feita através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão de localização idêntica (IL-TEM), enquanto que a dissolução eletroquímica dos catalisadores foi monitorada *online* utilizando-se uma célula eletroquímica de fluxo hifenada a um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (SFC-ICP-MS).

Palavras chaves: eletrocatalise, bifuncional, redução de oxigênio, evolução de oxigênio, estabilidade, dissolução.

Abstract

Unitized regenerative fuel cells (URFCs) are electrochemical devices that can operate as a water electrolyzer or as a fuel cell. However, for the potential of an URFC to be fully achieved, it is essential to develop components that are active and stable in both operation modes, especially in relation to the catalyst to be used in the oxygen electrode. In acidic media, catalysts obtained by the combination of platinum and iridium oxide have shown satisfactory performance for the oxygen reduction (ORR) and evolution (OER) reactions, but the stability of these materials is still relatively little explored. In this work, bifunctional catalysts were synthesized by the deposition of platinum nanoparticles on hydrous (Pt/IrO_x) and crystalline (Pt/IrO_2) iridium oxide, and physicochemically characterized by different techniques such as EDX, XRD, TEM, XPS and XAS. The electrochemical characterization and the evaluation of the catalytic activity were performed in a three-electrodes electrochemical cell, in which it is shown that, while Pt/IrO_2 catalysts have higher activity for the ORR, Pt/IrO_x materials are more active for the OER. The stability of the bifunctional catalysts was evaluated using different aging protocols. A detailed investigation of the degradation processes was done using the identical location transmission electron microscopy (IL-TEM) technique, while the electrochemical dissolution of the catalysts was monitored online using a scanning flow cell inductively coupled to a plasma mass spectrometer (SFC-ICP-MS) setup.

Keywords: electrocatalysis, bifunctional, oxygen reduction, oxygen evolution, stability, dissolution.

Lista de figuras

Figura 1.1 – Principais formas de produção e utilização do hidrogênio.	17
Figura 1.2 – Diagramas esquemáticos (a) do acoplamento de um eletrolisador e uma célula a combustível e (b) de uma célula a combustível regenerativa unitizada (URFC).	18
Figura 1.3 – Esquema conceitual de uma célula a combustível regenerativa unitizada.	20
Figura 1.4 – Curvas de polarização esquematizadas das reações de evolução/oxidação de H_2 e redução/evolução de O_2 em meio ácido.	21
Figura 1.5 – (a) Rotas reacionais da reação de redução de oxigênio (RRO) e (b) curva do tipo vulcão correlacionando a atividade para a RRO de diferentes metais em função da energia de ligação dos intermediários O e OH.	22
Figura 1.6 – (a) Dois possíveis mecanismos para a REO em meio ácido, onde “M” representa um sítio ativo. (b) curva do tipo vulcão correlacionando a atividade para a REO de diferentes óxidos em função da diferença de energia entre dois intermediários da reação.	23
Figura 2.1 – Esquema simplificado do setup de uma SFC-ICP-MS.	34
Figura 3.1 – (a) Difrátogramas de raios X do catalisador aut-IrO _x e dos óxidos tratados a 300, 400 e 500 °C. As linhas verticais correspondem ao padrão de difração do IrO ₂ rutilo (PDF 15-870). Micrografia eletrônicas de transmissão dos catalisadores (b) aut-IrO _x e (c) IrO ₂ – 500 °C. (d) Espectros de XPS de alta resolução referentes ao orbital Ir 4f dos catalisadores aut-IrO _x e IrO ₂ – 500 °C.	37
Figura 3.2 – (a) Espectros de XPS de alta resolução referentes ao orbital 1s do oxigênio para os catalisadores IrO _x -aut, IrO _x - 300°C e IrO ₂ - 500°C. (b) Razão entre as intensidades dos picos de fotoemissão O 1s e Ir 4f, I_O/I_{Ir} , em função da temperatura do tratamento térmico.	39

Figura 3.3 – (a) Voltamogramas cíclicos dos catalisadores preparados em diferentes temperaturas e (b) Correlação entre os valores de área superficial (S) e carga total (Q_{Total}) calculados. Espectros normalizados de XANES na borda Ir L_3 para os eletrocatalisadores (c) aut-IrO _x e (d) IrO ₂ – 500 °C.	40
Figura 3.4 – (a) Curvas de polarização para a REO a 5 mV s ⁻¹ e 1600 rpm. As correntes foram normalizadas pela área do substrato de carbono vítreo. (b) Diagramas de Tafel dos catalisadores IrO _x estudados.	44
Figura 3.5 – Curvas de polarização para a REO a cada cem ciclos de envelhecimentos dos catalisadores (a) aut-IrO _x e (b) IrO ₂ – 500 °C a 1600 rpm, em H ₂ SO ₄ 0,5 M, a 25 °C e 5 mV s ⁻¹	47
Figura 3.6 – Curvas cronoamperométricas dos catalisadores IrO _x obtidas a 1,55 V ao longo de 60 minutos.	48
Figura 3.7 – Micrografias de IL-TEM de duas região do catalisador aut-IrO _x , antes (a,c), e depois (b,d) de 500 ciclos de potencial entre 1,1 e 1,6 V a 50 mV s ⁻¹ , em H ₂ SO ₄ 0,5 M, a 25 °C.	49
Figura 3.8 – Micrografias de IL-TEM de duas região do catalisador IrO ₂ – 500 °C, antes (a,c), e depois (b,d) de 500 ciclos de potencial entre 1,1 e 1,6 V a 50 mV s ⁻¹ , em H ₂ SO ₄ 0,5 M, a 25 °C.	50
Figura 4.1 – (a) Difrátogramas de raios X dos catalisadores bifuncionais Pt/IrO ₂ com diferentes composições. As linhas verticais vermelhas correspondem ao padrão de difração do IrO ₂ rutilo (PDF 15-870), e as pretas ao padrão de difração da Pt cfc (PDF 4-802). (b) Espectros de XPS de alta resolução referentes aos orbitais Ir 4f e Pt 4f dos catalisadores estudados. Micrografias eletrônicas de transmissão dos catalisadores Pt/IrO ₂ (c) 1:9, (d) 3:7 e (e) 1:1. Fonte: Adaptado de Da Silva <i>et al.</i> ⁸⁹	53
Figura 4.2 – Micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução do catalisador Pt/IrO ₂ 3:7. Fonte: Adaptado de Da Silva <i>et al.</i> ⁸⁹	55
Figura 4.3 – Micrografia eletrônica no modo STEM e mapeamento químico dos elementos Ir e Pt para o catalisador Pt/IrO ₂ 3:7. Fonte: Adaptado de Da Silva <i>et al.</i> ⁸⁹	56

Figura 4.4 – (a) Voltamogramas cíclicos dos catalisadores bifuncionais Pt/IrO ₂ , a 50 mV s ⁻¹ e (b) Curvas de <i>stripping</i> de CO, a 5 mV s ⁻¹ , após subtração de uma linha de base. Fonte: Adaptado de Da Silva <i>et al.</i> ⁸⁹	57
Figura 4.5 – (a) Curvas de polarização para a RRO (varredura positiva) e (b) diagramas de Tafel corrigidos por transporte de massa. (c) Curvas de polarização para a REO e (d) curvas de polarização normalizadas por massa de irídio. Todas as curvas foram obtidas a 5 mV s ⁻¹ em eletrólito H ₂ SO ₄ 0,5 M, a 25 °C, e rotação de 1600 rpm. Fonte: Adaptado de Da Silva <i>et al.</i> ⁸⁹	60
Figura 4.6 – (a-c) Curvas de polarização para a RRO ao início e após 1000 ciclos de potencial entre 0,1 – 1,6 V. (d-f) Razão entre as correntes da RRO ($I_{RRO}/I_{Inicial,RRO}$), em 0,8 V, a cada 200 ciclos de envelhecimento. Fonte: Adaptado de Da Silva <i>et al.</i> ⁸⁹ ..	63
Figura 4.7 – (a-c) Curvas de polarização para a REO ao início e após 1000 ciclos de potencial entre 0,1 – 1,6 V. (d-f) Razão entre as correntes da REO ($I_{REO}/I_{Inicial,REO}$), em 1,55 V, a cada 200 ciclos de envelhecimento. Fonte: Adaptado de Da Silva <i>et al.</i> ⁸⁹ ..	64
Figura 4.8 – Micrografias de IL-TEM do catalisador Pt/IrO ₂ 1:1 (a, c, e) antes e (b, d, f) depois dos três protocolos de envelhecimento. Fonte: Adaptado de Da Silva <i>et al.</i> ⁸⁹	66
Figura 5.1 – (a) Difrátogramas de raios X dos catalisadores bifuncionais Pt/IrO _x e Pt/IrO ₂ . As linhas verticais correspondem ao padrão de difração do IrO ₂ rutilo (PDF 15-870) e da Pt cfc (PDF 4-802). (b) Região magnificada do pico de difração Pt(200). A linha vertical pontilhada corresponde à posição do pico para a Pt <i>black</i> . (c) Espectros de XPS de alta resolução referentes aos orbitais Ir 4f e Pt 4f dos catalisadores estudados. Micrografias eletrônicas de transmissão dos catalisadores (d) Pt/IrO _x e (e) Pt/IrO ₂	69
Figura 5.2 – Micrografia eletrônica no modo STEM e mapeamento químico dos elementos Ir e Pt para o catalisador Pt/IrO _x	72
Figura 5.3 – Micrografia eletrônica no modo STEM e mapeamento químico dos elementos Ir e Pt para o catalisador Pt/IrO ₂	72

Figura 5.4 – (a) Voltamogramas cíclicos dos catalisadores bifuncionais Pt/IrO_x e Pt/IrO₂ a 50 mV s⁻¹. (b) Perfis de *stripping* de CO, a 5 mV s⁻¹, subtraídos por uma linha de base. (c) Curvas de polarização para a RRO (varredura positiva) para os catalisadores Pt/IrO_x, Pt/IrO₂ e Pt *black*. Velocidade de rotação 1600 rpm (d) Curvas de polarização para a REO para os catalisadores Pt/IrO_x, Pt/IrO₂, IrO_x e IrO₂.....73

Figura 5.5 – Perfis de dissolução dos catalisadores Pt/IrO_x e Pt/IrO₂ ciclados entre (a) 0,6 – 1,1 V, (b) 1,1 – 1,6 V, e (c) 0,6 – 1,6 V, a 5 mV s⁻¹, em H₂SO₄ 0,1 M.77

Figura 5.6 – Quantidades dissolvidas de Pt e Ir calculadas para os catalisadores Pt/IrO_x e Pt/IrO₂ nos diferentes protocolos. Os valores são uma média de três medidas independentes.....80

Figura 6.1 – (a) Difratogramas de raios X dos catalisadores bifuncionais Pt/IrO_x. As linhas verticais correspondem ao padrão de difração do IrO₂ rutilo (PDF 15-870) e da Pt cfc (PDF 4-802). (b) Região magnificada do pico de difração Pt(200). O pico cinza corresponde ao catalisador Pt *black*. (c) Espectros de XPS de alta resolução referentes aos orbitais Ir 4f e Pt 4f dos catalisadores estudados. Micrografias eletrônicas de transmissão dos catalisadores Pt/IrO_x (d) 1:9, (e) 3:7 e (f) 1:1.....83

Figura 6.2 – (a) Voltamogramas cíclicos a 50 mV s⁻¹. (b) Espectros normalizados de XAS na borda Pt L₃ para os eletrocatalisadores Pt/IrO_x 1:1 e Pt *black*. (c) Perfis de *stripping* de CO, a 5 mV s⁻¹, subtraídos por uma linha de base. (d) Curvas de polarização para a RRO e REO a 5 mV s⁻¹, e velocidade de rotação de 1600 rpm. Gráfico inserido: Diagramas de Tafel corrigidos por transporte de massa para a RRO.85

Figura 6.3 – Diminuição da área ativa de Pt (A_{ECSA}), e das atividades para a RRO (j_{RRO}) e REO (j_{REO}) para os catalisadores Pt/IrO_x após 1000 ciclos de onda quadrada entre 0,6 e 1,6 V. Os resultados são a média de três medidas independentes.....89

Figura 6.4 – Perfis de dissolução de (a) Pt e (b) Ir dos catalisadores Pt/IrO_x de diferentes composições. As dissoluções de Pt e Ir foram avaliadas através de saltos de potencial entre 0,6 e 1,6 V, com pulsos de 180 s, em solução 0,1 M de H₂SO₄. .90

Figura 6.5 – (a) Quantidades médias de Pt e Ir dissolvidas obtidas através da integração dos perfis de dissolução. (b) Quantidade dissolvida de Pt e Ir normalizada pelas cargas iniciais dos metais.91

Figura 6.6 – Micrografias de IL-TEM dos catalisadores Pt/IrO_x (a, c, e) antes e (b, d, f) depois do protocolo de envelhecimento consistindo de 1000 ciclos de onda quadrada entre 0,6 e 1,6 V.....93

Lista de tabelas

Tabela 3.1 – Composições mássicas e atômicas obtidas através da análise de EDX, e tamanhos médios de cristalitos (D) e parâmetros de rede (a_{exp}) calculados através do método de Rietveld.	36
Tabela 3.2 – Valores de área superficial (S), volume de poro (V_p) e carga voltamétrica total (Q_{Total}) calculados para os eletrocatalisadores IrO_x . Composição mássica de irídio obtida por EDX das camadas catalíticas antes e depois de 500 ciclos de potencial entre 1,1 e 1,6 V.....	41
Tabela 4.1 – Composições mássicas e atômicas dos catalisadores Pt/IrO_2 , obtidas através da técnica de EDX.	52
Tabela 4.2 – Tamanho médio de cristalito (D) e parâmetros de rede (a_{exp}) dos catalisadores Pt/IrO_2 , IrO_2 e <i>Pt black</i> , calculados a partir dos dados de XRD.....	54
Tabela 4.3 – Área eletroquimicamente ativa (A_{ECSA}), número de elétrons transferidos (n), potencial de meia-onda ($E_{1/2}$) e densidades de corrente para a RRO (0,85 V) e REO (1,55 V) para os catalisadores Pt/IrO_2	58
Tabela 5.1 – Composições mássicas e atômicas dos catalisadores Pt/IrO_x e Pt/IrO_2 , obtidas através da técnica de EDX.	68
Tabela 5.2 – Tamanho médio de cristalito (D) e parâmetros de rede (a_{exp}) dos catalisadores Pt/IrO_2 , IrO_2 e <i>Pt black</i> , calculados a partir dos dados de XRD.....	70
Tabela 5.3 – Áreas eletroquimicamente ativas (A_{ECSA}) e densidades de corrente para a RRO (0,85 V) e REO (1,55 V) para os catalisadores estudados.....	75
Tabela 6.1 – Composições mássicas e atômicas dos catalisadores bifuncionais Pt/IrO_x , e tamanho médio de cristalito (D) e parâmetro de rede (a_{exp}) da fase Pt cfc para essas matérias.	82

Tabela 6.2 – Área eletroquimicamente ativa de Pt (A_{ECSA}) e densidades de corrente para as RRO e REO em 0,85 V e 1,55 V respectivamente. Estas são representadas pelas corrente normalizadas pela área geométrica de eletrodo (j), pela A_{ECSA} (j_{SA}) e pela massa de metal (j_m).	87
--	----

Lista de abreviações

A_{ECSA} – Área eletroquimicamente ativa

BET – Brunauer-Emmett-Teller

cfc – Cúbica de face centrada

EDX – *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva)

HAADF – *High-Angle Annular Dark-Field* (Campo Escuro Anular de Alto Ângulo)

IL-TEM – *Identical Location Transmission Electron Microscopy* (Microscopia Eletrônica de Transmissão de Localização Idêntica)

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

LNNano – Laboratório Nacional de Nanotecnologia

PEM – *Proton Exchange Membrane* (Membrana de Troca Protônica)

PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (Célula a Combustível de Membrana de Troca Protônica)

PEMWE – *Proton Exchange Membrane Water Electrolyzer* (Eletrolisador de Água de Membrana de Troca Protônica)

REO – Reação de Evolução de Oxigênio

RHE – *Reversible Hydrogen Electrode* (Eletrodo Reversível de Hidrogênio)

RRO – Reação de Redução de Oxigênio

SFC-ICP-MS – *Scanning Flow Cell Inductively Coupled to a Plasma Mass Spectrometer* (Célula Eletroquímica de Fluxo Hifenada a um Espectrômetro de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado)

STEM – *Scanning Transmission Electron Microscopy* (Microscopia Eletrônica no modo de Varredura por Transmissão)

TEM – *Transmission Electron Microscopy* (Microscopia Eletrônica de Transmissão)

URFC – *Unitized Regenerative Fuel Cells* (Célula a Combustível Regenerativa Unitizada)

VC – Voltametria Cíclica

XAS – *X-ray Absorption Spectroscopy* (Espectroscopia de Absorção de Raios X)

XPS – *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X)

XRD – *X-ray Diffraction* (Difração de Raios X)

Sumário

Capítulo 1 – Introdução	17
1.1 Motivação.....	17
1.2 Células a combustível regenerativas unitizadas	19
1.3 Catalisadores bifuncionais para as reações de redução e evolução de oxigênio 21	
1.4 Escopo do trabalho	26
Capítulo 2 – Materiais e métodos	27
2.1 Síntese dos eletrocatalisadores	27
2.1.1 Catalisadores IrO ₂ para a REO.....	27
2.1.2 Catalisadores bifuncionais Pt/IrO _x	27
2.1.3 Catalisadores bifuncionais Pt/IrO ₂	28
2.2 Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores	28
2.2.1 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX).....	28
2.2.2 Difração de raios X (XRD)	28
2.2.3 Determinação da área superficial	29
2.2.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	29
2.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	29
2.2.6 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)	30
2.3 Medidas eletroquímicas	30
2.3.1 Caracterização eletroquímica	30
2.3.2 Atividade para a reação de evolução de oxigênio.....	31
2.3.3 Atividade para a reação de redução de oxigênio	31
2.4 Avaliação da estabilidade dos catalisadores.....	32
2.4.1 Estabilidade dos catalisadores IrO ₂	32
2.4.2 Estabilidade dos catalisadores Pt/IrO ₂	32
2.4.3 Estabilidade dos catalisadores Pt/IrO _x	32
2.5 Microscopia eletrônica de transmissão de localização idêntica (IL-TEM)	33
2.6 Dissolução eletroquímica dos catalisadores	33
Capítulo 3 – Efeito da temperatura de calcinação na atividade e estabilidade do IrO ₂ para a REO	35
3.1 Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores	35
3.2 Caracterização eletroquímica e propriedades eletrônicas	40
3.3 Atividade dos catalisadores para a REO.....	44
3.4 Estabilidade dos catalisadores IrO _x	46

3.5 Conclusões parciais.....	50
Capítulo 4 – Catalisadores bifuncionais Pt/IrO ₂ para as reações de redução e evolução de oxigênio	52
4.1 Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores	52
4.2 Caracterização eletroquímica dos catalisadores Pt/IrO ₂	56
4.3 Atividade dos catalisadores para a RRO e REO.....	59
4.4 Estabilidade dos catalisadores Pt/IrO ₂	62
4.5 Conclusões parciais.....	67
Capítulo 5 – A dissolução eletroquímica de catalisadores bifuncionais Pt/IrO _x e Pt/IrO ₂	68
5.1 Caracterização físico-química dos catalisadores	68
5.2 Caracterização eletroquímica dos catalisadores Pt/IrO _x e Pt/IrO ₂	73
5.3 Atividade dos catalisadores para a RRO e REO.....	75
5.4 Avaliação da dissolução eletroquímica dos catalisadores	76
5.5 Conclusões parciais.....	81
Capítulo 6 – A degradação de catalisadores bifuncionais Pt/IrO _x	82
6.1 Caracterização físico-química dos catalisadores	82
6.2 Caracterização eletroquímica dos catalisadores Pt/IrO _x	84
6.3 Atividade dos catalisadores para a RRO e REO.....	86
6.4 Estabilidade dos catalisadores Pt/IrO _x	88
6.5 Avaliação da dissolução eletroquímica dos catalisadores	89
6.6 Análises por microscopia eletrônica de transmissão de localização idêntica (IL-TEM)	92
6.7 Conclusões parciais.....	94
Capítulo 7 – Conclusões.....	95
Referências bibliográficas.....	96
Apêndice	107

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

A utilização de hidrogênio como potencial substituto às tradicionais fontes fósseis de energia não é um conceito novo. De fato, características como uma alta densidade energética, potencial de armazenamento, versatilidade no que diz respeito à gama de aplicações, além de se tratar de um combustível limpo (sua queima produz somente água como produto) e renovável, fizeram com que na década de 1970 o termo “economia de hidrogênio” fosse cunhado.¹ Na Figura 1.1 são esquematizadas as principais formas de produção e utilização do gás H_2 . Atualmente, a maior parte do H_2 produzido no mundo advém da reforma do gás natural,² em um processo altamente poluente, onde são produzidos compostos de enxofre e gases do efeito estufa.³ Em termos de consumo, cerca de 50% do gás H_2 produzido mundialmente é utilizado pela indústria de fertilizantes para a produção de amônia.¹

Figura 1.1 – Principais formas de produção e utilização do hidrogênio. Fonte: Pivovar *et al.*⁴

Alternativamente, hidrogênio também pode ser utilizado no armazenamento da energia elétrica produzida através de fontes renováveis, como as energias solar e eólica. Para isso, um eletrolisador é utilizado para decompor a água em H_2 e O_2 através do fornecimento de energia elétrica. Posteriormente, o H_2 produzido pode ser reeletrificado utilizando-se uma célula a combustível (Fig. 1.2a).⁵

Em uma abordagem diferente, o eletrolisador e a célula a combustível podem ser unidos em um único dispositivo (Fig 1.2b), a chamada célula a combustível regenerativa unitizada (URFC). Estes dispositivos possuem vantagens em comparação ao uso de um eletrolisador e de uma célula a combustível individuais, e por isso tem sido alvo de intensas pesquisas nos últimos anos. Contudo, o pleno desenvolvimento das URFCs ainda representa um grande desafio tecnológico, sobretudo quanto ao desenvolvimento de materiais ativos e estáveis em ambos os modos de operação do equipamento. Neste contexto, o estudo de eletrocatalisadores bifuncionais para serem utilizados no eletrodo de oxigênio das URFCs é primordial.

Figura 1.2 – Diagramas esquemáticos (a) do acoplamento de um eletrolisador e uma célula a combustível e (b) de uma célula a combustível regenerativa unitizada (URFC).
Fonte: Adaptado de Paul e Andrews.⁵

1.2 Células a combustível regenerativas unitizadas

Células a combustível regenerativas unitizadas (URFCs, “*Unitized Regenerative Fuel Cells*”) são dispositivos eletroquímicos de conversão energética que podem atuar, de forma intercalada, como um eletrolisador de água e como uma célula a combustível.⁶ A utilização de um único dispositivo para os dois modos de operação apresenta algumas vantagens em relação ao uso de um sistema com um eletrolisador e uma célula a combustível independentes, como, por exemplo, uma maior compactação, menor custo de capital, e maiores energias específicas (energia por massa do sistema).^{6,7}

Diferentes tipos de URFCs estão disponíveis atualmente e, a exemplo das células a combustíveis convencionais, a classificação das URFCs é realizada de acordo com o eletrólito utilizado. Dentre os diferentes tipos de URFCs destacam-se aquelas empregando membranas de troca protônica (PEM, “*Proton Exchange Membrane*”), membranas alcalinas, e células de óxidos sólidos.^{7,8} Contudo, devido ao atual desenvolvimento das membranas do tipo PEM, as URFCs utilizando este tipo de eletrólito apresentam o status mais desenvolvido.

Quando operando como um eletrolisador, uma URFC se comporta como um eletrolisador de água de membrana de troca protônica (PEMWE, “*Proton Exchange Membrane Water Electrolyzer*”), ou seja, através do fornecimento de energia elétrica, a água é decomposta em H_2 e O_2 (Eqs. 1–3), havendo, portanto, o armazenamento da energia elétrica em energia química. No processo inverso, a URFC atua de modo idêntico ao de uma célula a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC, “*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*”) alimentada com hidrogênio, ou seja, energia elétrica é produzida a partir da oxidação do H_2 (Eq. 4) e redução do O_2 (Eq. 5), formando água como único produto químico (Eq. 6).

Modo eletrolisador:

Modo célula a combustível:

Na Figura 1.3 é apresentado o esquema conceitual de uma URFC. Pode-se observar que os componentes de uma URFC são exatamente os mesmos de uma PEMFC convencional, como, por exemplo, as placas coletoras de corrente, placas bipolares, sistema de vedação, membrana de troca protônica e camadas difusora e catalítica. No entanto, como as URFCs atuam como células e eletrolisadores, materiais ativos e duráveis nos dois modos de operação devem ser utilizados na confecção desses componentes. Um exemplo disso pode ser visto na produção da camada difusora dos eletrodos. Em PEMFC, um material hidrofóbico, usualmente politetrafluoretileno, é utilizado na confecção das camadas difusoras para facilitar a remoção da água produzida, evitando o encharcamento e a consequente perda da eficiência das célula. Em URFCs a quantidade de material hidrofóbico deve ser otimizada visto que, enquanto operando como célula a combustível a água deverá ser removida, no modo eletrolisador a mesma água será fornecida ao sistema.^{9,10}

Outros desafios são igualmente encontrados para os demais componentes desses dispositivos.¹¹ No entanto, atualmente, o principal gargalo para a plena utilização das URFCs é o desenvolvimento de catalisadores bifuncionais, sobretudo aqueles a serem empregados no eletrodo de oxigênio das URFCs.^{7,12}

Figura 1.3 – Esquema conceitual de uma célula a combustível regenerativa unitizada.

Fonte: Gabbasa *et al.*¹³

1.3 Catalisadores bifuncionais para as reações de redução e evolução de oxigênio

Durante sua operação como eletrolisador e célula a combustível, no eletrodo de hidrogênio de uma URFC acontecem as reações de evolução (Eq. 1) e oxidação de hidrogênio (Eq. 4), respectivamente. De modo geral, estas reações ocorrem com baixos valores de sobrepotencial quando platina é utilizada como eletrocatalisador em meio ácido,¹⁴ implicando que Pt, mesmo em baixas concentrações, pode ser utilizada como catalisador bifuncional de hidrogênio em URFCs. Por outro lado, as reações de redução (Eq. 5) e evolução (Eq. 2) de O_2 envolvem mecanismos muito mais complexos, resultando em uma cinética mais lenta e ocorrendo com altos valores de sobrepotencial no eletrodo de oxigênio das URFCs (Fig. 1.4).^{15,16}

A Figura 1.5a ilustra os possíveis mecanismos para a reação de redução de oxigênio (RRO) em meio ácido. Apesar do mecanismo exato para RRO ainda ser alvo de debate,¹⁷ este pode ser descrito, simplificada, pela adsorção inicial de um molécula de O_2 em um sítio ativo, seguido pela redução desta diretamente à H_2O (mecanismo direto), sem a formação de espécies intermediárias, ou através do “mecanismo em série”, onde um intermediário H_2O_2 é formado, podendo ou não ser em seguida reduzido à H_2O .

Figura 1.4 – Curvas de polarização esquematizadas das reações de evolução/oxidação de H_2 e redução/evolução de O_2 em meio ácido. Fonte: Jiao *et al.*¹⁸

Figura 1.5 – (a) Rotas reacionais da reação de redução de oxigênio (RRO) e (b) curva do tipo vulcão correlacionando a atividade para a RRO de diferentes metais em função da energia de ligação dos intermediários O e OH. Fontes: Gómez-Marin *et al.*¹⁹ e Nørskov *et al.*¹⁵

Os catalisadores mais utilizados para a RRO no cátodo das PEMFCs são baseados em nanopartículas de platina ou de ligas de platina, suportadas em um material de alta área superficial, usualmente carbono. Baseado em métodos computacionais, Nørskov *et al.* correlacionaram a atividade catalítica de diversos metais com as energias de ligação entre os intermediários da RRO e a superfície do catalisador. A partir dos resultados encontrados, foi possível obter um gráfico do tipo vulcão (Fig. 1.5b) no qual, dentre os metais considerados, a platina ocupa uma posição de destaque.¹⁵ Contudo, como este metal não está localizado no topo do gráfico, ainda há espaço para um incremento da atividade de eletrocatalisadores para a RRO.

Uma das principais abordagens para o desenvolvimento de materiais mais ativos para a RRO encontra-se na modificação das propriedades eletrônicas do catalisador.²⁰ Neste sentido, a formação de ligas de platina é um dos métodos mais explorados, pois resulta em modificações da estrutura eletrônica do material, que podem levar a um aumento da atividade catalítica, possibilitando a redução na carga de platina.²¹ Alguns dos exemplos mais promissores destes materiais são ligas de platina e metais nobres como Pt-Au,^{22,23} Pt-Pd^{24,25} e Pt-Ir,^{26,27} e ligas de platina e outros metais de transição como Pt-Ni,^{28,29} Pt-Fe^{30,31} e Pt-Co.^{28,32} Além da formação de ligas, catalisadores com estrutura do tipo *core-shell*, com partículas com orientação

preferencial e de morfologia controlada, têm apresentado resultados satisfatórios em termos de atividade e estabilidade.³³⁻³⁵

Apesar dos avanços conquistados com materiais à base de Pt depositados em carbono para a RRO, este metal apresenta um elevado sobrepotencial para a reação de evolução de oxigênio, resultando em um desempenho catalítico insatisfatório. Além disso, o suporte de carbono é instável nas condições de operação do modo eletrolisador, já que em potenciais acima de 0,207 V vs. NHE este pode ser convertido a CO_2 ,³⁶ impossibilitando, portanto, o seu uso no eletrodo de oxigênio das URFCs.

No modo de operação como eletrolisador, o eletrodo de oxigênio das URFC atua na eletro-oxidação da água, de acordo com a reação de evolução de oxigênio (REO) descrita na Equação 2. A exemplo da RRO, diferentes mecanismos tem sido propostos para a REO em meio ácido, e dois casos representativos são apresentados na Figura 1.6a. No primeiro deles, indicado pela seta verde, a combinação de dois intermediários M-O resulta na produção de O_2 , enquanto a segunda rota passa pela formação M-OOH, que se decompõe para a formação da molécula de oxigênio.³⁷

Cherevko *et al.* estudaram a atividade de diferentes metais nobres frente à REO. A atividade encontrada pelos autores seguiu a seguinte ordem: $\text{Ru} > \text{Ir} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Pt} > \text{Au}$.³⁸ Danilovic *et al.* encontraram uma tendência semelhante, sendo que ósmio

Figura 1.6 – (a) Dois possíveis mecanismos para a REO em meio ácido, onde “M” representa um sítio ativo. (b) curva do tipo vulcão correlacionando a atividade para a REO de diferentes óxidos em função da diferença de energia entre dois intermediários da reação. Fonte: Adaptado de Suen *et al.*³⁷ e Man *et al.*¹⁶

apresentou uma atividade ainda superior à do rutênio ($\text{Os} \gg \text{Ru} > \text{Ir} > \text{Pt} \gg \text{Au}$).³⁹ No entanto, como a REO acontece em elevados valores de potencial, a reação de evolução de oxigênio é definida não pelas propriedades dos metais, mas sim de seus óxidos, como colocado por Gottesfeld e Srinivasan: “*The “science” of the OER is a “science” of the oxides and their properties*”.⁴⁰

Man *et al.* descreveram a atividade para a REO de diversos óxidos em função das energias de ligação dos intermediários HO^* e HOO^* em suas superfícies.¹⁶ Os resultados deram origem a uma curva vulcão (Fig. 1.6b), onde os óxidos dos metais nobres citados anteriormente encontram-se no topo do gráfico, indicando, portanto, uma maior atividade para a REO. Neste contexto, catalisadores à base de rutênio e irídio têm sido as escolhas convencionais para ânodos de eletrolisadores com eletrólito ácido. Cherevko *et al.* compararam a atividade de filmes de Ru e Ir metálicos, obtidos através da técnica de *sputtering*, às atividades de filmes de RuO_2 e IrO_2 .⁴¹ Ambos os metais mostraram-se mais ativos em comparação aos respectivos óxidos, no entanto a taxa de dissolução dos metais foi cerca de 2-3 ordens de magnitude superior àquela dos óxidos. Além disso, IrO_2 mostrou-se mais estável em comparação ao RuO_2 , com uma taxa de dissolução cerca de 30 vezes menor. A maior instabilidade do rutênio é atribuída à formação e dissolução de RuO_4 , enquanto que a maior estabilidade do óxido de irídio também foi reportada em outros trabalhos e justifica a sua escolha como o principal catalisador para a REO em meio ácido.⁴²⁻⁴⁵

Apesar da atividade satisfatória e superior estabilidade do óxido de irídio para a reação de evolução de oxigênio, irídio é um metal escasso e custoso, portanto seu uso precisa ser otimizado para utilização na eletro-oxidação da água. Além disso, o IrO_2 não apresenta atividade para a reação de redução do oxigênio, impossibilitando seu emprego como catalisador bifuncional em eletrodos de oxigênio em URFC.

Diante das limitações apresentadas pelos catalisadores à base de platina frente à REO e pelo óxido de irídio frente à RRO, eletrocatalisadores obtidos pela combinação de Pt e IrO_2 têm sido propostos para a utilização no eletrodo de oxigênio de URFC. Zhigang *et al.* fabricaram um eletrodo bifuncional através da mistura de 50% em massa de Pt *black* e 50% de IrO_2 . Um bom desempenho foi conseguido mesmo com uma carga catalítica total de apenas $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$.⁴⁶ Em outro trabalho, Ioroi *et al.* observaram uma melhor atividade para a RRO e para REO em um eletrodo de oxigênio obtido através da mistura de Pt *black* e IrO_2 , em comparação ao caso em que apenas Pt foi utilizada.⁴⁷

Outra maneira para a obtenção de catalisadores bifuncionais é através da redução de um precursor de platina diretamente sobre o óxido de irídio (Pt/IrO₂) ou da deposição do óxido de irídio sobre a platina (IrO₂/Pt). Yao *et al.* sintetizaram materiais do tipo Pt/IrO₂ cuja atividade catalítica para a REO foi superior em comparação ao catalisador em que Pt e IrO₂ foram misturados. Por outro lado, o desempenho para a RRO foi inferior para o catalisador Pt/IrO₂. Este comportamento foi atribuído à adsorção mais intensa de óxidos na superfície da platina, como verificado através do deslocamento para potenciais mais positivos dos picos de adsorção/dessorção do óxido nos dados de voltametria cíclica.⁴⁸ Com relação aos eletrocatalisadores do tipo IrO₂/Pt, Ioroi *et al.* obtiveram um catalisador bifuncional através da deposição de um precursor coloidal de irídio sobre Pt *black*. O material apresentou melhor atividade mássica para a REO e RRO em comparação à mistura dos dois componentes.⁴⁹

Embora apresentem um desempenho satisfatório, catalisadores bifuncionais obtidos pela combinação de platina e óxido de irídio devem ser duráveis para viabilizar sua utilização em URFCs. Contudo, algumas lacunas ainda precisam ser preenchidas com relação à estabilidade desses materiais. Kong *et al.* avaliaram a estabilidade de catalisadores Pt/IrO₂ através de ciclagens nas janelas de potencial da RRO (0,05 – 1,2 V vs. RHE) e da REO (1,2 – 1,6 V vs. RHE). Enquanto ciclados na faixa potencial da RRO, os autores reportaram uma redução na área ativa de Pt dos catalisadores, no entanto o efeito do envelhecimento sobre as atividades catalíticas não foram abordados. Por outro lado, quando ciclados entre 1,2 – 1,6 V, observou-se uma redução nas correntes para a REO, enquanto que os efeitos deste protocolo para a atividade frente à RRO não foram discutidos.^{50,51}

Uma condição mais fidedigna para a avaliação da estabilidade de catalisadores bifuncionais seria aquela na qual os materiais seriam expostos, alternadamente, aos potenciais das reações de redução/evolução de oxigênio, simulando, portanto, as condições de operação de uma URFC. Resultados de estabilidade envolvendo um protocolo de envelhecimento desse tipo não foram reportados na literatura para catalisadores contendo Pt e IrO₂. Ademais, uma investigação detalhada dos processos de degradação envolvidos no envelhecimento de catalisadores bifuncionais ainda não foi realizada, sendo de fundamental importância para o desenvolvimento de novos materiais e, conseqüentemente, para a otimização das URFCs.

1.4 Escopo do trabalho

Este trabalho tem por objetivo avaliar a atividade e estabilidade de catalisadores bifuncionais de oxigênio à base de platina e óxido de irídio, em meio ácido, para aplicação em eletrodo de oxigênio de células a combustível regenerativas unitizadas (URFCs). Em resumo, os seguintes aspectos serão abordados:

- (i) O efeito da temperatura de calcinação na atividade e estabilidade do óxido de irídio para a reação de evolução de oxigênio (Capítulo 3).
- (ii) A atividade e estabilidade de catalisadores bifuncionais Pt/IrO₂ (Capítulo 4).
- (iii) A dissolução eletroquímica de catalisadores Pt/IrO₂ e Pt/IrO_x (Capítulo 5).
- (iv) A atividade e estabilidade de catalisadores bifuncionais Pt/IrO_x (Capítulo 6).

Capítulo 2

Materiais e métodos

2.1 Síntese dos eletrocatalisadores

2.1.1 Catalisadores IrO₂ para a REO

Os catalisadores IrO₂ com diferentes graus de cristalinidade foram sintetizados de acordo com o método hidrotérmico proposto por Bestaoui e Prouzet.⁵² Uma solução do precursor de irídio foi preparada dissolvendo 5 g de H₂IrCl₆.xH₂O (99%, Alfa Aesar®) em 100 mL de água ultrapura (18,2 MΩ cm, Milli-Q). A 10 mL da solução contendo o precursor de irídio, adicionou-se uma solução de LiOH 1M (99%, Sigma Aldrich) a uma taxa de 0,2 mL h⁻¹, com o auxílio de uma bomba do tipo seringa. A solução de hidróxido de lítio foi adicionada até que a razão molar [OH⁻]/[Cl⁻] = 6 fosse alcançada. O volume da solução foi completado para 50 mL adicionando-se água ultrapura, e em seguida a mesma foi transferida para o compartimento de Teflon de um sistema de autoclave, onde foi aquecida a 180 °C por 24 horas.

Após a etapa de autoclave, um precipitado negro separou-se do sobrenadante incolor. O sólido foi filtrado em membranas de politetrafluoretileno com poros de 0,2 µm e lavado com água quente. Finalmente, o catalisador foi seco em estufa a 50 °C por 1 hora e nomeado como aut-IrO_x. Para a obtenção de catalisadores com diferentes graus de cristalinidade, o material aut-IrO_x foi submetido a tratamentos térmicos entre 100 e 500 °C, em atmosfera de ar, por 1 hora.

2.1.2 Catalisadores bifuncionais Pt/IrO_x

Para a síntese dos catalisadores bifuncionais Pt/IrO_x, o método de síntese do ácido fórmico foi utilizado. Inicialmente, o catalisador aut-IrO_x, preparado através do método hidrotérmico, foi disperso em uma solução de ácido fórmico 2 M (98%, Sigma Aldrich) com o auxílio de um banho ultrassônico. Na sequência, a temperatura da dispersão foi elevada a 80 °C, sob atmosfera de argônio, e o precursor H₂PtCl₆.xH₂O (99%, Alfa Aesar®) foi adicionado, lentamente, sob agitação magnética. A proporção em átomos de irídio e platina foi calculada para obtenção de razões N_{Pt}/N_{Ir} iguais a 1:9, 3:7 e 1:1. Após o término da adição do precursor de platina, aguardou-se o tempo

de 5 minutos. Por fim, o material obtido foi filtrado em membranas de politetrafluoretileno com poros de 0,2 μm , lavado com água quente e seco em estufa a 50 °C por 1 hora.

2.1.3 Catalisadores bifuncionais Pt/IrO₂

Os catalisadores bifuncionais Pt/IrO₂ foram sintetizados de modo análogo ao dos materiais Pt/IrO_x. Inicialmente o material aut-IrO_x foi submetido a um tratamento térmico a 400 °C por 1 hora, em atmosfera de ar. Posteriormente, o material IrO₂ obtido foi disperso em uma solução de ácido fórmico 2 M (98%, Sigma Aldrich), e a dispersão foi aquecida a 80 °C. O precursor H₂PtCl₆.xH₂O (99%, Alfa Aesar®) foi adicionado visando a obtenção de catalisadores com proporções atômicas nominais entre átomos de irídio e platina (N_{Pt}/N_{Ir}) iguais a 1:9, 3:7 e 1:1. Os catalisadores Pt/IrO₂ foram então filtrados em membranas de politetrafluoretileno com poros de 0,2 μm , lavados com água quente e secos em estufa a 50 °C por 1 hora.

2.2 Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores

2.2.1 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX)

As composições mássicas e atômicas dos eletrocatalisadores foram determinadas através da espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX, “*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*”) em um microscópio eletrônico de varredura Leica-Zeiss LEO 440, com voltagem de aceleração de 40 kV. Para a realização da análise, aproximadamente 1 mg dos catalisadores foram depositados sobre uma fita adesiva dupla-face condutiva de carbono (EMS®).

2.2.2 Difração de raios X (XRD)

As estruturas cristalinas dos eletrocatalisadores sintetizados foram analisadas por difração de raios X (XRD, “*X-ray Diffraction*”) utilizando um difratômetro Bruker D8 Advance, operando com radiação incidente com comprimento de onda igual a 1,5406 Å correspondente à banda K α Cu. Os difratogramas foram coletados em valores de 2 θ entre 10 e 100°, a uma taxa de 0,075° min⁻¹. Os parâmetros estruturais dos catalisadores como o tamanho médio de cristalito e os parâmetros de rede foram calculado através do método de refinamento de Rietveld.⁵³

2.2.3 Determinação da área superficial

As áreas superficiais específicas dos óxidos de irídio sintetizados em diferentes temperaturas foram estimadas utilizando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). As análises foram realizadas em um equipamento Quantachrome NOVA – 1000 utilizando-se cerca de 10 mg de cada material. As amostras foram previamente degaseificadas a 373 K por 3 horas e as isotermas foram coletadas a 77 K.

2.2.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

O ambiente químico e a composição da superfície dos eletrocatalisadores foram determinados através da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, “*X-ray Photoelectron Spectroscopy*”). Dois equipamentos foram utilizados para as análises de XPS: i) um espectrômetro Thermo Scientific™ K-Alpha™+, utilizando raios X com energia de 1487 eV e um monocromador de alumínio, pertencente ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano, Campinas – Brasil). ii) Um espectrômetro Scienta Omicron ESCA+ equipado com um analisador hemisférico de alta performance (EA 125), e radiação monocromática de 1487 eV. As energias de ligação de todos os espectros de XPS foram calibradas considerando a energia do pico C 1s igual a 284,8 eV.

2.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As microscopias eletrônicas de transmissão (TEM, “*Transmission Electron Microscopy*”) foram feitas em um microscópio JEOL JEM 2100 com filamento de LaB₆ e tensão de 200 kV. As amostras foram preparadas dispersando os eletrocatalisadores em isopropanol e depositando uma gota da dispersão em uma grade de cobre revestida com filme de carbono (EMS®, 400 mesh).

Análises de microscopia eletrônica no modo de varredura por transmissão (STEM, “*Scanning Transmission Electron Microscopy*”) e os respectivos mapeamentos de EDX foram realizadas em um microscópio FEI Tecnai G² F20 equipado com um canhão de emissão de campo e operado com uma tensão de 200 kV. As imagens de campo escuro foram coletadas utilizando um detector de campo escuro anular de alto ângulo (HAADF, “*High-Angle Annular Dark-Field*”).

2.2.6 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

Os experimentos de espectroscopia de absorção de raios X *in-situ* (XAS, “X-ray Absorption Spectroscopy”) no modo transmissão foram conduzidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas – Brasil). No estudo dos catalisadores IrO₂ para a REO, pastilhas compostas por uma mistura de 90% em massa de catalisador e 10% de Nafion® (solução 6%, Dupont®) foram preparadas de forma a obtermos uma carga de 10 mg_{Ir} cm⁻², e utilizadas como eletrodo de trabalho. No caso dos catalisadores bifuncionais, pastilhas com carga final de 3 mg_{Pt} cm⁻² foram preparadas.

Os dados de XAS foram coletados utilizando uma solução de H₂SO₄ 0,5 M como eletrólito, uma tela de platina e um eletrodo reversível de hidrogênio como contra eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. Para os catalisadores empregados na REO, os espectros foram coletados na borda Ir L₃ nos potenciais de 200, 1000, 1450 e 1600 mV, enquanto que no estudo dos materiais bifuncionais, os espectros foram coletados na borda Pt L₃ no potencial de 200 mV. O tratamento dos dados foi realizado utilizando o software ATHENA XAS *data processing*.⁵⁴

2.3 Medidas eletroquímicas

2.3.1 Caracterização eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula convencional de três eletrodos, em eletrólito de H₂SO₄ 0,5 M a 25 °C, saturado com argônio, utilizando um potenciostato Solartron 1285. Um eletrodo reversível de hidrogênio (RHE, “Reversible Hydrogen Electrode”) e um bastão de grafite foram utilizados como eletrodos de referência e contra, respectivamente.

Para o estudo dos catalisadores IrO₂, uma camada ultrafina contendo 0,38 mg_{Ir} cm⁻², depositada sobre um eletrodo de carbono vítreo (A = 0,196 cm²), atuou como eletrodo de trabalho. Esta camada foi preparada através da dispersão de 5 mg do catalisador, 30 µL de Nafion® (solução 6%, Dupont®) e 1mL de isopropanol em banho ultrassônico, sendo então depositada sobre o substrato de carbono vítreo com o auxílio de uma micropipeta.

No caso dos materiais bifuncionais, a camada foi preparada através da dispersão de 3 mg do catalisador, 15 µL de Nafion® (solução 6%, Dupont®) e 1mL de água

ultrapura (18,2 MΩ cm, Milli-Q), utilizando um ultrassom de ponteira. A tinta catalítica foi depositada sobre um eletrodo de carbono vítreo ($A = 0,196 \text{ cm}^2$) para a obtenção de uma carga final de $0,38 \text{ mg}_{\text{Metal}} \text{ cm}^{-2}$ (Ir+Pt).

Inicialmente, os catalisadores foram caracterizados através de voltametrias cíclicas entre 0,05 – 1,2 V, em diferentes velocidades de varredura. Para a determinação da área eletroquimicamente ativa (A_{ECSA}) dos óxidos de irídio, foi assumido que esta é proporcional à carga obtida através da integração dos ramos anódicos dos voltamogramas cíclicos, como proposto por Ardizzone *et al.*⁵⁵

Para determinação da área eletroquimicamente ativa (A_{ECSA}) de platina dos catalisadores bifuncionais, lançou-se mão de medidas de *stripping* de CO. Brevemente, o eletrólito foi saturado com monóxido de carbono, por um período de dez minutos, enquanto o potencial do eletrodo de trabalho foi mantido em 0,1 V. Em seguida, argônio foi borbulhado no eletrólito por vinte minutos com intuito de removermos qualquer CO não adsorvido, e, finalmente, a curva de *stripping* foi obtida através de um voltamograma cíclico entre 0,1 – 1,0 V, a 5 mV s^{-1} . Para o cálculo da A_{ECSA} considerou-se uma carga de $420 \text{ } \mu\text{C cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ para a oxidação de uma monocamada de CO.

2.3.2 Atividade para a reação de evolução de oxigênio

A atividade dos eletrocatalisadores frente à reação de evolução de oxigênio foi avaliada através de medidas em eletrodo de disco rotatório. As curvas de polarização para a REO foram realizadas entre 1,1 – 1,6 V, a 5 mV s^{-1} , em eletrólito saturado com argônio. Para evitar o acúmulo de bolhas de oxigênio, uma velocidade de rotação de 1600 rpm foi empregada.

2.3.3 Atividade para a reação de redução de oxigênio

A atividade dos catalisadores bifuncionais para a reação de redução de oxigênio foi avaliada através de curvas de polarização entre 0,1 – 1,1 V, a 5 mV s^{-1} , em eletrólito previamente saturado com gás oxigênio. A velocidade de rotação do eletrodo foi variada entre 100 e 2500 rpm. Um catalisador Pt *black* comercial (HP 6000, Engelhard Corporation) foi utilizado para fins de comparação.

2.4 Avaliação da estabilidade dos catalisadores

2.4.1 Estabilidade dos catalisadores IrO₂

As estabilidades dos óxidos de irídio obtidos em diferentes temperaturas de calcinação foram testadas através de dois protocolos:

- i) Quinhentos ciclos de potencial entre 1,1 – 1,6 V a 50 mV s⁻¹, onde, a cada 100 ciclos, a atividade do eletrocatalisador para a REO foi reavaliada;
- ii) Medidas de cronoamperometria, no potencial de 1,55 V, com duração de 1 hora.

O eletrodo de trabalho foi mantido em rotação de 1600 rpm a fim de se evitar o acúmulo de bolhas de O₂ em sua superfície.

2.4.2 Estabilidade dos catalisadores Pt/IrO₂

Três protocolos de envelhecimento foram utilizados para avaliar a estabilidade dos catalisadores bifuncionais Pt/IrO₂:

- (i) Mil ciclos de potencial entre 0,1 – 1,1 V a 100 mV s⁻¹;
- (ii) Mil ciclos de potencial entre 1,1 – 1,6 V a 100 mV s⁻¹;
- (iii) Mil ciclos de potencial entre 0,1 – 1,6 V a 100 mV s⁻¹.

Os protocolos (i), (ii), e (iii) compreendem as regiões de potencial da RRO, REO e RRO-REO, respectivamente. O eletrodo de trabalho foi mantido em rotação de 1600 rpm a fim de se evitar o acúmulo de bolhas de O₂ em sua superfície. A cada 200 ciclos, as atividades dos catalisadores para a RRO e REO foram reavaliadas.

2.4.3 Estabilidade dos catalisadores Pt/IrO_x

O protocolo utilizado na avaliação da estabilidade dos catalisadores bifuncionais Pt/IrO_x consistiu de 1000 ciclos de onda quadrada com pulsos de potencial de 0,6 e 1,6 V, e duração de 3 s cada. O eletrodo de trabalho foi mantido em rotação de 1600 rpm a fim de se evitar o acúmulo de bolhas de O₂ em sua superfície. Ao fim dos mil ciclos, a atividade dos catalisadores para a RRO e REO foi reavaliada.

2.5 Microscopia eletrônica de transmissão de localização idêntica (IL-TEM)

Os experimentos de microscopia eletrônica de transmissão de localização idêntica (IL-TEM, “*Identical Location Transmission Electron Microscopy*”) foram realizados no mesmo equipamento descrito na seção 2.2.5. Para as medidas de IL-TEM, uma gota da suspensão preparada para as medidas eletroquímicas foi depositada sobre uma grade de ouro revestida com carbono Lacey (EMS®, 300 *mesh*). Inicialmente, foram obtidas micrografias de transmissão do catalisador em diferentes regiões da grade de ouro. Na sequência, o protocolo de envelhecimento foi repetido, mas utilizando a grade de microscopia como eletrodo de trabalho na célula eletroquímica de três eletrodos. Por fim, para avaliação dos efeitos do teste envelhecimento no catalisador, imagens de microscopia foram coletadas nas mesmas regiões selecionadas anteriormente.

2.6 Dissolução eletroquímica dos catalisadores

Os testes de dissolução eletroquímica foram realizados em uma célula eletroquímica de fluxo hifenada a um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (SFC-ICP-MS, “*Scanning Flow Cell Inductively Coupled to a Plasma Mass Spectrometer*”) Perkin Elmer NexION 300X, como esquematizado na Figura 2.1.^{56,57} Brevemente, para as medidas de dissolução, uma suspensão dos catalisadores foi preparada dispersando-se 4 mg do catalisador e 15 μL de Nafion (5 wt%, Alfa Aesar) em 5 mL de água ultrapura (18,2 $\text{M}\Omega\text{ cm}$, Milli-Q), utilizando um ultrassom de ponteira. Em seguida, 0,5 μL da suspensão foi depositada em uma placa de carbono vítreo, resultando em *spots* com diâmetro $\sim 0,8$ mm. Uma solução 0,1 M de H_2SO_4 purgada com argônio a um fluxo de $175\text{ }\mu\text{L min}^{-1}$ foi utilizada como eletrólito. Um eletrodo Ag/AgCl (3M KCl) e um bastão de grafite foram utilizados como eletrodo de referência e contra eletrodo, respectivamente.

A dissolução eletroquímica dos catalisadores Pt/IrO_x e Pt/IrO₂ foram avaliadas através de três protocolos, que englobam, as regiões de potencial da RRO (i), REO (ii) e RRO-REO (iii):

- (i) Três ciclos de potencial entre 0,6 – 1,1 V vs. RHE a 5 mV s^{-1} .
- (ii) Três ciclos de potencial entre 1,1 – 1,6 V vs. RHE a 5 mV s^{-1} .
- (iii) Três ciclos de potencial entre 0,6 – 1,6 V vs. RHE a 5 mV s^{-1} .

No estudo da dissolução dos catalisadores Pt/IrO_x com diferentes composições, lançou-se mão de um protocolo de pulsos de potencial, onde o eletrodo foi polarizado, intercaladamente, a 0,6 e 1,6 V vs. RHE, sendo cada potencial mantido por 3 minutos.

A calibração do ICP-MS foi realizada em cada dia de medida, utilizando padrões de calibração com concentrações de 0, 0,5, 1 e 5 ppb. A dissolução de Ir e Pt nos catalisadores foi avaliada através do monitoramento dos isótopos ^{193}Ir e ^{195}Pt , enquanto que um desempenho constante do ICP-MS foi assegurado através da utilização de uma solução de padrão interno 10 ppb de rênio, e monitorando o isótopo ^{187}Re .

Figura 2.1 – Esquema simplificado do setup de uma SFC-ICP-MS. Fonte: Adaptado de Kasian *et al.*⁵⁷

Capítulo 3

Efeito da temperatura de calcinação na atividade e estabilidade do IrO₂ para a REO

Na primeira etapa do trabalho foram avaliadas a atividade e estabilidade de catalisadores à base de irídio para a REO. Como citado anteriormente, óxido de irídio é a escolha usual como eletrocatalisador para a REO em meio ácido devido à combinação do desempenho e estabilidade desse material em comparação, por exemplo, aos catalisadores contendo rutênio e ao próprio irídio metálico. De modo geral, IrO₂ é obtido eletroquimicamente a partir da oxidação de irídio metálico, da decomposição térmica de precursores de irídio ou quimicamente, onde o método da fusão de Adams é empregado com maior frequência. Alguns estudos mostram que alterar as propriedades estruturais do óxido de irídio é um método satisfatório para melhorar a atividade e a estabilidade do eletrocatalisador. Neste capítulo, o efeito da temperatura de calcinação na atividade e estabilidade do óxido de irídio será explorado com mais detalhes.

3.1 Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores

Óxidos de irídio com diferentes graus de cristalinidade foram obtidos a partir do método hidrotérmico descrito por Bestaoui e Prouzet.⁵² A primeira etapa da síntese dos eletrocatalisadores envolve a hidrólise básica do precursor de irídio. Ao término da adição da solução de hidróxido de lítio, notou-se a mudança da coloração da solução de castanho-avermelhado para azul. Zhao *et al.* descreveram a preparação de nanopartículas de óxido irídio em suspensão; inicialmente os autores elevaram o pH de uma solução de K₂IrCl₆ com a adição de uma solução de hidróxido de sódio. Após aquecimento a 90 °C por 20 minutos, os autores observaram a mudança da coloração da solução para azul. Para esta etapa, o seguinte mecanismo foi proposto:⁵⁸

Ao fim das 24 horas em autoclave, há a separação de duas fases no sistema: um precipitado negro (aut-IrO_x) assentado e um sobrenadante incolor. Através de análises

termogravimétricas, Bestaoui e Prouzet determinaram a natureza do precipitado como sendo um oxi-hidróxido hidratado de composição $\text{IrO}_{1,45}(\text{OH})_{1,10} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.⁵² Neste trabalho, para a obtenção do óxido de irídio com diferentes graus de cristalinidade, fez-se uso de tratamentos térmicos em diferentes temperaturas. A Tabela 3.1 apresenta os resultados de composição mássica e atômica dos materiais estudados, obtidos através da análise de EDX. Os resultados mostram que irídio e oxigênio são os elementos preponderantes nos catalisadores sintetizados, sendo que o aumento da temperatura do tratamento térmico leva a um pequeno acréscimo no teor de irídio do catalisador. Este resultado pode ser atribuído aos processos de desidratação e à conversão do oxi-hidróxido em óxido de irídio. O aumento do teor de irídio metálico pode ser descartado baseado nos resultados de XRD e XPS que serão apresentados na sequência.

A Figura 3.1a mostra os difratogramas de raios X do material aut- IrO_x e dos catalisadores obtidos após a calcinação a 300, 400 e 500 °C. Os perfis de XRD obtidos para os catalisadores $\text{IrO}_x - 100$ °C e $\text{IrO}_x - 200$ °C são similares ao dos materiais aut- IrO_x e $\text{IrO}_x - 300$ °C e por isso não são apresentados. Nos difratogramas desses catalisadores nota-se a existência de dois picos largos centrados em 35° e 60°. Os picos largos de difração obtidos para estes catalisadores denotam que os materiais são amorfos e/ou apresentam pequeno tamanho de cristalito.

Tabela 3.1 – Composições mássicas e atômicas obtidas através da análise de EDX, e tamanhos médios de cristalitos (D) e parâmetros de rede (a_{exp}) calculados através do método de Rietveld.

IrO_x	% mássica		% atômica		D / nm	a_{exp} / Å		
	Ir	O	Ir	O		a = b	c	
aut	82	18	28	72	–	–	–	
100 °C	81	19	26	74	–	–	–	
200 °C	84	16	30	70	–	–	–	
300 °C	85	15	32	68	–	–	–	
400 °C	86	14	34	66	3,4	4,489	3,145	
500 °C	89	11	40	60	13,7	4,498	3,145	

Figura 3.1 – (a) Difratogramas de raios X do catalisador aut- IrO_x e dos óxidos tratados a 300, 400 e 500 °C. As linhas verticais correspondem ao padrão de difração do IrO_2 rutilo (PDF 15-870). Micrografia eletrônicas de transmissão dos catalisadores (b) aut- IrO_x e (c) IrO_2 – 500 °C. (d) Espectros de XPS de alta resolução referentes ao orbital Ir 4f dos catalisadores aut- IrO_x e IrO_2 – 500 °C. Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.*⁵⁹

Elevando-se a temperatura do tratamento térmico para 400 °C, a cristalinidade do eletrocatalisador aumenta. Além disso, picos relacionados às reflexões da estrutura cristalográfica tetragonal do IrO_2 podem ser facilmente distinguidos. Com o aumento da temperatura para 500 °C, os picos de reflexão tornam-se mais finos e definidos, indicando um maior grau de cristalinidade do material e confirmando a ausência de outras fases como, por exemplo, de irídio metálico. Estes materiais serão denominados como IrO_2 – 400 °C e IrO_2 – 500 °C.

Na Tabela 3.1 são apresentados os parâmetros estruturais dos catalisadores obtidos através do método de refinamento de estrutura, mais conhecido como método de Rietveld.⁵³ O tamanho médio de cristalito (D) estimado para o material IrO_2 – 400 °C foi de 3,4 nm, enquanto que para o material obtido a 500 °C o valor calculado foi de 13,7 nm. Para os catalisadores amorfos, a ausência de picos de difração definidos impossibilita o emprego do método de Rietveld e, portanto, o tamanho médio de

cristalito dos materiais tratados até 300 °C não pôde ser estimado. Com respeito aos parâmetros de rede (a_{exp}), os resultados obtidos foram de $a = b = 4,489 \text{ \AA}$ e $c = 3,145 \text{ \AA}$ para o material IrO₂ – 400 °C, e $a = b = 4,498 \text{ \AA}$ e $c = 3,145 \text{ \AA}$ para o material IrO₂ – 500 °C, estando de acordo com os valores do banco de dados JCPDS para a fase rutilo tetragonal do óxido de irídio.

As micrografias eletrônicas de transmissão dos catalisadores aut-IrO_x e IrO₂ – 500 °C são apresentadas nas Figuras 3.1b e 3.1c, respectivamente. A micrografia do catalisador aut-IrO_x (Fig. 3.1b) mostra a presença de partículas esféricas com tamanho entre 1 e 2 nm, contudo a estimativa do tamanho médio de partícula não foi possível devido à aglomeração das mesmas. Para o catalisador obtido a 500 °C (Fig. 3.1c), a morfologia esférica das nanopartículas deixa de ser evidente. Além disso, o tamanho de partícula aumenta como consequência do tratamento térmico que favorece o processo de coalescência das partículas. Apesar da dificuldade de se estimar o tamanho médio de partícula, a análise do material presente nas bordas dos aglomerados visto na micrografia do catalisador IrO₂ – 500 °C evidencia a presença de partículas com tamanhos entre 10 – 15 nm, estando de acordo, portanto, com os resultados de XRD apresentados na Tabela 3.1.

A Figura 3.1d traz os espectros de XPS de alta resolução correspondentes aos orbitais Ir 4f dos catalisadores aut-IrO_x e IrO₂ – 500 °C. Os espectros de XPS para os materiais obtidos nas demais temperaturas apresentam perfis semelhantes, e por isso não são apresentados. Cada espectro pôde ser deconvoluído em dois dubletos referentes ao desdobramento do orbital 4f em dois componentes diferentes, um deles de momento angular total (j) igual a 7/2 e outro igual a 5/2. Os dois dubletos podem ser atribuídos ao irídio em diferentes estados de oxidação; o dubleto de menor intensidade, com picos centrados em 61,8 e 64,7 eV, é relativo ao irídio no estado de oxidação +3 (Ir³⁺), enquanto que o dubleto principal, com picos centrados em 62,8 e 65,6 eV, é atribuído ao irídio no estado de oxidação +4 (Ir⁴⁺). Estes valores de energia são consistentes com outros resultados encontrados na literatura⁶⁰⁻⁶² e não deixam dúvida quanto à inexistência de irídio metálico (Ir⁰), como já havia sido apontado na análise dos dados de XRD. Em todos os espectros há ainda um quinto componente atribuído a um satélite oriundo de efeitos de blindagem dos elétrons durante o processo de fotoemissão.⁶¹

A contribuição porcentual das espécies Ir³⁺ e Ir⁴⁺ nos diferentes catalisadores pode ser calculada a partir dos dados de XPS. Para os materiais obtidos em diferentes

temperaturas, a porcentagem atômica de Ir^{3+} é de, aproximadamente, 32%, enquanto que Ir^{4+} corresponde a 68%. Contudo, como XPS é uma técnica sensível à superfície, a porcentagem atômica dos componentes Ir(III) e Ir(IV) é mais representativa para o catalisador aut- IrO_x e para os materiais tratados até 200 °C, devido ao seu menor tamanho de partícula. Para os materiais com maior tamanho de partícula, a composição do *bulk* pode apresentar desvios em relação à composição superficial.

Os espectros de XPS de alta resolução do orbital O 1s são apresentados na Figura 3.2. Para efeito de simplificação, apenas os espectros dos materiais aut- IrO_x , $\text{IrO}_x - 300$ °C e $\text{IrO}_2 - 500$ °C são mostrados. Na Figura 3.2a é possível notar um deslocamento dos orbitais O 1s para menores valores de energia conforme a temperatura do tratamento térmico é elevada. Este deslocamento reflete o aumento do teor de oxigênio na forma de óxido em comparação à forma de oxi-hidróxido.^{63,64} As razões entre as intensidades dos picos de fotoemissão O 1s e Ir 4f ($I_{\text{O}}/I_{\text{Ir}}$) em função da temperatura de calcinação são apresentadas na Figura 3.2b. A diminuição da razão $I_{\text{O}}/I_{\text{Ir}}$ com o aumento da temperatura evidencia uma perda de oxigênio na superfície do catalisador como resultado da desidratação dos eletrocatalisadores, bem como do processo de conversão do IrOOH em IrO_2 .

Figura 3.2 – (a) Espectros de XPS de alta resolução referentes ao orbital 1s do oxigênio para os catalisadores IrO_x -aut, $\text{IrO}_x - 300^\circ\text{C}$ e $\text{IrO}_2 - 500^\circ\text{C}$. (b) Razão entre as intensidades dos picos de fotoemissão O 1s e Ir 4f, $I_{\text{O}}/I_{\text{Ir}}$, em função da temperatura do tratamento térmico. Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.*⁵⁹

3.2 Caracterização eletroquímica e propriedades eletrônicas

Na Figura 3.3a são apresentados os voltamogramas cíclicos (VC) dos eletrocatalisadores IrO_x estudados. Os perfis voltamétricos dos materiais aut- IrO_x e $\text{IrO}_x - 100^\circ\text{C}$ mostram a presença de um pré-pico irreversível em 0,6 V, que está relacionado à adsorção de ânions $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ oriundos do eletrólito,⁶⁵ seguido por um pico reversível em 0,9 V que corresponde ao par redox Ir(III)/Ir(IV) . Este perfil é similar àquele reportado na literatura para o óxido de irídio preparado eletroquimicamente.^{40,66} Para os materiais preparados a 200 e 300 $^\circ\text{C}$, o primeiro pico dos VC é deslocado para menores valores de potencial e, além disso, o pico redox Ir(III)/Ir(IV) gradualmente torna-se menos evidente. Após o tratamento térmico a 400 e 500 $^\circ\text{C}$, os VC exibem um perfil capacitivo, semelhante àqueles dos óxidos de irídio obtidos a partir da decomposição térmica de precursores de irídio.^{66,67}

Figura 3.3 – (a) Voltamogramas cíclicos dos catalisadores preparados em diferentes temperaturas e (b) Correlação entre os valores de área superficial (S) e carga total (Q_{Total}) calculados. Espectros normalizados de XANES na borda Ir L_3 para os eletrocatalisadores (c) aut- IrO_x e (d) $\text{IrO}_2 - 500^\circ\text{C}$. Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.*⁵⁹

O crescimento e coalescência das partículas vistos nas imagens de TEM (Figs. 3.1b e 3.1c) explicam as diferenças nos perfis dos voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores IrO_x estudados, já que acarretam em uma diminuição da área ativa dos materiais. Além disso, a variação na composição do catalisadores em termos das espécies Ir³⁺/Ir⁴⁺, bem como uma dificuldade da inserção de íons na estrutura interna dos catalisadores IrO_x, particularmente para os tratados a T ≥ 400 °C, corroboram para as mudanças observadas nos voltamogramas da Fig. 3.3a.

As áreas superficiais dos eletrocatalisadores foram avaliadas através do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Todas as isotermas obtidas apresentaram um perfil característico de isotermas do tipo IV (não apresentado), típico para materiais com poros no intervalo de mesoporos e macroporos. Os valores da área superficial (S) calculadas através do método BET são apresentados na Tabela 3.2, juntamente com os valores de volume de poro (V_p) e de carga voltamétrica total (Q_{Total}) obtidos através da integração das curvas de VC em diferentes velocidades de varredura e extrapolação para a velocidade v = 0, conforme proposto em outros trabalhos.^{55,68}

Os resultados da Tabela 3.2 apontam que a área superficial (S) e o volume de poro (V_p) dos eletrocatalisadores diminui com aumento da temperatura do tratamento térmico e isto pode ser atribuído ao crescimento das partículas devido a processos de coalescência, como mostram os resultados de TEM (Fig. 3.1). A área superficial calculada do material aut-IrO_x é de 141 m² g⁻¹, enquanto que para o catalisador IrO₂ – 500 °C o valor calculado é de 10 m² g⁻¹, representando uma queda de mais de 90%.

Tabela 3.2 – Valores de área superficial (S), volume de poro (V_p) e carga voltamétrica total (Q_{Total}) calculados para os eletrocatalisadores IrO_x. Composição mássica de irídio obtida por EDX das camadas catalíticas antes e depois de 500 ciclos de potencial entre 1,1 e 1,6 V.

IrO _x	S / m ² g ⁻¹	V _p / cm ³ g ⁻¹	Q _{Total} / mC cm ⁻²	Massa de Ir / %	
				Antes	Depois
aut	141	0,291	95	80	65
100 °C	131	0,265	67	80	73
200 °C	108	0,237	96	84	80
300 °C	75	0,165	92	85	82
400 °C	55	0,145	38	83	82
500 °C	10	0,106	20	87	88

Com relação aos resultados de VC, os dados da Tabela 3.2 mostram que o valor de Q_{Total} para o catalisador $\text{IrO}_x - 100^\circ\text{C}$ diminuiu 30% em relação ao valor calculado para o catalisador aut- IrO_x . Este resultado pode estar relacionado, até certo ponto, à reestruturação da amostra devido à desidratação do oxi-hidróxido. Contudo, após elevação da temperatura para 200 e 300 $^\circ\text{C}$, o valor de Q_{Total} torna-se similar ao do material aut- IrO_x e isto pode ser devido a mudanças na composição dos catalisadores, de acordo com as diferenças dos perfis voltamétricos observados na Figura 3.3a. Tal efeito pode estar relacionado a diferenças no teor de $\text{Ir}^{3+}/\text{Ir}^{4+}$ e/ou à desidratação da amostra, em comparação ao material obtido a 100 $^\circ\text{C}$. Após o processo de *annealing* a 400 e 500 $^\circ\text{C}$, os valores calculados de Q_{Total} foram 38 e 20 mC cm^{-2} , respectivamente, representando uma queda de 60 e 80% na área superficial eletroquímica. Essas diminuições são similares às aquelas observadas para a área superficial obtida pelo método BET, e são consistentes com o aumento da cristalinidade/partícula discutido acima.

Na Figura 3.3b é apresentado um gráfico dos valores de Q_{Total} e S em função das temperaturas de calcinação. Uma boa correlação entre os valores de carga e área superficial é obtida para os eletrocatalisadores tratados entre 200 e 500 $^\circ\text{C}$, implicando que existe uma proporcionalidade entre os valores de Q_{Total} e S para esses materiais. Os desvios nos valores de Q_{Total} , particularmente para os catalisadores aut- IrO_x e $\text{IrO}_x - 100^\circ\text{C}$ podem ser atribuídos a alguma dificuldade no acesso aos sítios ativos desses materiais.

Os estados de oxidação dos catalisadores IrO_x foram investigados através da espectroscopia de absorção de raios X (XAS) *in-situ*. A região de XANES dos espectros dos catalisadores aut- IrO_x e $\text{IrO}_2 - 500^\circ\text{C}$, coletados em diferentes potenciais, são apresentados na Figuras 3.3c e 3.3d. Para o catalisador aut- IrO_x , o espectro não pôde ser coletado a 1600 mV devido à formação de bolhas de oxigênio. O pico no espectro de XANES resulta da transição de elétrons do orbital Ir 2p para o orbital 5d. Para ambas as amostras, conforme o potencial aplicado aumenta, a borda Ir L_3 é deslocada para maiores valores de energia, como evidenciado pelo deslocamento na posição do pico de XANES. Este comportamento já foi reportado e é atribuído às mudanças na distribuição dos estados de oxidação Ir^{3+} e Ir^{4+} nos catalisadores.^{69,70} Para o material aut- IrO_x este deslocamento é mais intenso, evidenciando uma maior oxidação de Ir^{3+} para Ir^{4+} , ou até mesmo para estados de oxidação ainda maiores, conforme o potencial se aproxima ao do *onset* da REO. A

ocorrência desses processos é claramente confirmada pelos dados de VC apresentados na Figura 3.3a. Ademais, como a oxidação eletroquímica acontece na superfície das partículas, as mudanças no espectro de XANES seriam mais pronunciadas para partículas menores, estando, portanto, em concordância com os resultados de XAS aqui obtidos.

Para o catalisador IrO_2 – 500 °C, também observa-se o deslocamento da borda Ir L_3 para maiores energias com o aumento do potencial do eletrodo, mas este é muito menos intenso comparado àquele do material aut- IrO_x . Este resultado vai de encontro às menores correntes observadas nos dados de VC (Fig. 3.3a). Abbott *et al.* compararam os espectros de XANES do IrO_2 após calcinação a 350 e 600 °C.⁷¹ Para a amostra tratada em mais alta temperatura, nenhum deslocamento da energia da borda foi observado com o aumento do potencial do eletrodo, similarmente aos dados aqui obtidos. Este resultado indica que não houve uma mudança mensurável no estado de oxidação do irídio.

Além das mudanças na energia da borda, a intensidade do pico Ir L_3 , também conhecido como a intensidade da linha branca, diminui ligeiramente com o aumento do potencial do eletrodo, particularmente para o material aut- IrO_x . Um aumento da intensidade da linha branca em potenciais mais anódicos foi amplamente reportado para catalisadores à base de platina, sendo que este aumento é atribuído à remoção de elétrons da banda 5d conforme espécies oxigenadas são formadas.⁷²⁻⁷⁴ Uma tendência similar foi observada para o IrO_2 .^{69,75} Abbott *et al.* observaram uma diminuição da intensidade da linha branca para o IrO_2 calcinado a 350 e 600 °C; os autores associaram essa diminuição de intensidade às mudanças nos estados da banda 5d do irídio devido à polarização do eletrodo.⁷¹ Os autores também reportaram que a perda da intensidade da linha branca não é recuperada quando o potencial retorna ao valor inicial (1,00 V), o que pode indicar que o catalisador passa por algum processo irreversível. Na Figura 3.3, a diminuição da intensidade da linha branca ocorre essencialmente para o catalisador aut- IrO_x e isto possivelmente está relacionado com o processo de intercalação de ânions na superfície dos catalisadores, como evidenciado no perfil voltamétrico da Figura 3.3a.

3.3 Atividade dos catalisadores para a REO

A atividade dos catalisadores frente à reação de evolução de oxigênio foi avaliada através de curvas de polarização anódicas. A Figura 3.4a apresenta as curvas potenciodinâmicas normalizadas pela área do substrato de carbono vítreo, onde é possível notar que as correntes para a REO diminuem com o aumento da temperatura de tratamento térmico. O *onset* de reação para o catalisador aut- IrO_x é de ca. 1,42 V, com uma densidade de corrente de 35 mA cm^{-2} em 1,55 V, enquanto que para o material calcinado a 500°C , o *onset* é próximo a 1,55 V e a densidade de corrente neste potencial é de 5 mA cm^{-2} . Em comparação, Danilovic e colaboradores reportaram um *onset* de 1,50 V e uma densidade de corrente de 2 mA cm^{-2} em 1,55 V para um óxido de irídio amorfo altamente defeituoso formado eletroquimicamente a partir de Ir^0 policristalino.³⁹ Aqui, a maior atividade mássica dos materiais calcinados em temperaturas mais baixas é atribuída à natureza química do óxido de irídio, sendo que os óxidos amorfos hidratados são mais ativos comparados ao IrO_2 cristalino e não hidratado.⁷⁶ Desse modo, pode-se afirmar que a quantidade de defeitos, o tamanho de partícula e a composição dos óxidos desempenham um papel significativo na performance do catalisador. Contudo, um efeito da área superficial como responsável pela maior atividade dos catalisadores obtidos em menores temperaturas não pode ser descartado.

Figura 3.4 – (a) Curvas de polarização para a REO a 5 mV s^{-1} e 1600 rpm. As correntes foram normalizadas pela área do substrato de carbono vítreo. (b) Diagramas de Tafel dos catalisadores IrO_x estudados. Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.*⁵⁹

Para diversos tipos de materiais, a carga obtida através da integração da curva de VC pode ser considerada proporcional à área eletroativa do material e, portanto, as curvas de polarização podem ser normalizadas pelo valor calculado da carga total anódica (Q_{Total}) para obtenção da atividade específica dos eletrocatalisadores. Aqui, devido às mudanças na composição superficial dos catalisadores em função da temperatura do tratamento térmico, particularmente para os materiais obtidos até 200 °C, existe certa incerteza na utilização desse método para a obtenção das atividades específicas. Entretanto, a boa correlação entre os valores de Q_{Total} e S , observados para os materiais obtidos entre 200 e 500 °C (Tabela 3.2 e Figura 3.3b) valida a utilização dos valores de área superficial (S) para o cálculo das atividades específicas. Gráficos das atividades específicas em termos dos diagramas de Tafel são apresentados na Figura 3.4b. As curvas dos materiais aut- IrO_x e $\text{IrO}_x - 100$ °C também foram incluídas, apesar de suas morfologias e composições poderem diferir fortemente das dos outros catalisadores.

Duas regiões lineares podem ser distinguidas nos diagramas de Tafel: a primeira correspondendo a uma inclinação de 40 mV dec^{-1} na região de baixa densidade de corrente e uma segunda com inclinação de 120 mV dec^{-1} na região de maior densidade de corrente. Inclinações de Tafel de 40 e 120 mV dec^{-1} foram reportadas para filmes de óxido de irídio obtidos através da técnica de *sputtering*,⁷⁷ para óxidos obtidos termicamente^{76,78} e também para óxidos mistos.⁷⁹ As curvas de polarização na Fig. 3.4b mostram que, em baixas densidades de corrente, o material aut- IrO_x exibe a maior atividade específica para a REO, enquanto que os materiais tratados termicamente apresentam desempenhos semelhantes. Para densidades de correntes maiores, contudo, a atividade específica do catalisador aut- IrO_x torna-se comparável ao dos materiais obtidos até 300 °C, enquanto que os catalisadores $\text{IrO}_2 - 400$ °C e $\text{IrO}_2 - 500$ °C passam a apresentar melhor desempenho.

A atividade específica é uma informação muito importante para a avaliação da atividade e estabilidade de catalisadores obtidos através de tratamento térmico e, como será visto adiante, $\text{IrO}_2 - 400$ °C e $\text{IrO}_2 - 500$ °C apresentam o melhor balanço entre atividade específica e estabilidade na faixa de potencial da REO. Ademais, óxido de irídio calcinado a 400/500 °C já foi reportado como detentor do melhor desempenho quando utilizado em eletrolisador de eletrólito polimérico.⁸⁰ Um desafio para investigações futuras consiste na produção desses materiais com maior porosidade e/ou menor tamanho de partícula para a obtenção de uma maior área ativa, como já

tem sido tentado através do emprego de *templates* para a obtenção de filmes de óxido de irídio.⁶⁷

O mecanismo da REO para os catalisadores aqui estudados pode ser proposto seguindo os estudos teóricos de Rossmeisl *et al.* baseados na termoquímica das reações elementares da reação de oxidação da água em óxidos de rutênio e irídio.⁸¹ Segundo os autores, a evolução de oxigênio consiste de quatro etapas e envolve três espécies oxigenadas adsorvidas (OH_{ad}, O_{ad} e OOH_{ad}), além de um sítio ativo (IrO_x, indicado por *), como intermediários do processo:

e, finalmente, a reação de evolução do oxigênio acontece:

onde os números entre parênteses correspondem às inclinações de Tafel calculadas considerando as diferentes reações elementares como etapas determinantes de velocidade da REO.

As inclinações de Tafel calculadas na Figura 3.4b estão de acordo com os valores previstos e sugerem que em baixas densidades de corrente, a desprotonação da espécie OH_{ad} (Eq. 9) é a etapa determinante da REO. Em densidades de corrente maiores a inclinação é de 120 mV dec⁻¹, indicando que a etapa determinante passa a ser a adsorção oxidativa da água (Eq. 8).

3.4 Estabilidade dos catalisadores IrO_x

Irídio metálico é conhecido por sua elevada resistência à corrosão e mesmo o óxido de irídio é usualmente escolhido como catalisador da REO devido à sua maior estabilidade, comparado a outros materiais mais ativos como Ru e RuO₂. Aqui, a estabilidade dos catalisadores IrO_x foi avaliada através de dois protocolos, como descrito na seção 2.4.1. Para o estudo da estabilidade dos catalisadores IrO_x na região

da reação de evolução de oxigênio, um protocolo envolvendo 500 ciclos de potencial entre 1,1 e 1,6 V, a 50 mV s^{-1} , foi utilizado, sendo que a cada 100 ciclos a atividade do catalisador frente à REO foi reavaliada. Os resultados obtidos para os catalisadores aut- IrO_x e $\text{IrO}_2 - 500^\circ\text{C}$ são apresentados nas Figuras 3.5a e 3.5b, respectivamente. É possível observar que os dois materiais apresentam uma redução brusca na atividade catalítica entre o primeiro e o centésimo ciclo. Esta diminuição nas correntes da REO também foi observada para os demais catalisadores (não apresentado) e pode ser atribuída, pelo menos em parte, ao acúmulo de bolhas de oxigênio nos poros dos eletrocatalisadores.^{82,83} Ao longo dos 400 ciclos subsequentes, uma diminuição progressiva na atividade é observada para todos os materiais, mas para o catalisador $\text{IrO}_2 - 500^\circ\text{C}$ é possível notar uma tendência de estabilização nos 400 ciclos finais (Fig. 3.5b).

Indo de encontro a esses resultados, as curvas cronoamperométricas, obtidas a 1,55 V, e mostradas na Figura 3.6, evidenciam que o material aut- IrO_x apresenta a maior queda na atividade no intervalo de tempo estudado. Todavia, apesar da perda de desempenho, este material continua sendo o mais ativo para a REO após o término das medidas de cronoamperometria e também após as ciclagem de potencial apresentada na Figura 3.5a.

Como mostrado em diferentes publicações a respeito da estabilidade de filmes de IrO_2 ,^{39,80,84} a maior estabilidade dos catalisadores $\text{IrO}_2 - 400^\circ\text{C}$ e 500°C pode estar relacionada ao seu maior grau de cristalinidade e o maior teor de óxido na superfície,

Figura 3.5 – Curvas de polarização para a REO a cada cem ciclos de envelhecimentos dos catalisadores (a) aut- IrO_x e (b) $\text{IrO}_2 - 500^\circ\text{C}$ a 1600 rpm, em H_2SO_4 0,5 M, a 25°C e 5 mV s^{-1} . Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.*⁵⁹

Figura 3.6 – Curvas cronoamperométricas dos catalisadores IrO_x obtidas a 1,55 V ao longo de 60 minutos. Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.*⁵⁹

como confirmado pelos dados de XRD e XPS (Figs. 3.1 e 3.2). Para a verificação da possível dissolução de irídio nas camadas catalíticas, o teor de Ir após os 500 ciclos de envelhecimento foi estimado empregando a técnica de EDX diretamente na camada catalítica do eletrodo de trabalho, antes e depois do teste de estabilidade. Os resultados são apresentados na Tabela 3.2. Os dados de EDX mostram que existe uma redução significativa no teor de Ir para as amostras aut- IrO_x e $\text{IrO}_x - 100\text{ °C}$ após a ciclagem, enquanto que para os demais catalisadores a porcentagem de irídio praticamente não se alterou. Estes resultados sugerem que outros processos, além da dissolução de irídio, podem ocorrer durante o processo de envelhecimento do catalisador.

Os processos físicos envolvidos na degradação do eletrodo foram investigados através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão de localização idêntica (IL-TEM). Os resultados dos catalisadores aut- IrO_x e $\text{IrO}_2 - 500\text{ °C}$, os materiais menos e mais estáveis, respectivamente, são exibidos nas Figuras 3.7 e 3.8. As micrografias do material aut- IrO_x (Fig. 3.7) mostram uma contração do aglomerado de nanopartículas após a ciclagem. Os principais processos responsáveis por este fenômeno podem ser associados à corrosão do catalisador, além da coalescência, desprendimento e reacomodação das partículas, como também é observado para catalisadores à base de Pt utilizados em PEMFC.⁸⁵⁻⁸⁷ Por outro lado, as micrografias de IL-TEM do material $\text{IrO}_2 - 500\text{ °C}$ (Fig. 3.8) não evidenciam diferenças significativas

nas regiões analisadas antes e depois das medidas eletroquímicas, indicando que esse material é muito mais estável, permanecendo com as características iniciais após os 500 ciclos de envelhecimento. Na micrografia da Figura 3.8d, pode-se observar o desprendimento de partículas (círculos azuis). Contudo, como as partículas indicadas são pequenas, a possibilidade da ocorrência de processos de corrosão/redeposição química não pode ser descartada.

Figura 3.7 – Micrografias de IL-TEM de duas região do catalisador aut- IrO_x , antes (a,c), e depois (b,d) de 500 ciclos de potencial entre 1,1 e 1,6 V a 50 mV s^{-1} , em H_2SO_4 0,5 M, a 25°C . Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.*⁵⁹

Figura 3.8 – Micrografias de IL-TEM de duas região do catalisador IrO_2 – 500 °C, antes (a,c), e depois (b,d) de 500 ciclos de potencial entre 1,1 e 1,6 V a 50 mV s^{-1} , em H_2SO_4 0,5 M, a 25 °C. Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.*⁵⁹

3.5 Conclusões parciais

Óxidos de irídio com diferentes graus de cristalinidade foram sintetizados pela combinação do método hidrotérmico e o uso de diferentes temperaturas de calcinação. O catalisador obtido após a etapa de autoclave consiste de um oxi-hidróxido hidratado que é convertido em IrO_2 em temperaturas a partir de 400 °C, como confirmado pelo dados de XRD e XPS. Em termos de atividade frente à REO, as curvas de polarização mostraram que a atividade dos catalisadores decresce com

o aumento da temperatura do tratamento térmico. Em termos de atividade específica, sobretudo para densidades de corrente mais elevadas, a atividade do catalisador aut-IrO_x torna-se comparável ao dos materiais tratados até 300 °C, sendo que as correntes observadas para os catalisadores IrO₂ – 400 °C e IrO₂ – 500 °C chegam a ser superiores.

Os testes de envelhecimento acelerado mostraram que a estabilidade dos catalisadores IrO_x aumenta com a elevação da temperatura do tratamento térmico. Dados de EDX obtidos para a camada catalítica envelhecida confirmam que houve perda de irídio nos eletrocatalisadores obtidos em temperaturas mais baixas. Ademais, medidas de IL-TEM indicam que a contração do aglomerado de nanopartículas do catalisador aut-IrO_x contribui para a redução da área ativa do material, e na consequente diminuição da atividade para a reação de evolução de oxigênio.

Capítulo 4

Catalisadores bifuncionais Pt/IrO₂ para as reações de redução e evolução de oxigênio

Neste capítulo é dado início à discussão a respeito de catalisadores bifuncionais para as reações de redução e evolução de oxigênio. Como mencionado, materiais à base de Pt são o estado da arte para eletrocatalisadores para a RRO, enquanto o IrO₂, como discutido no capítulo anterior, é o catalisador mais usual para a REO em meio ácido. Portanto, uma solução lógica para a obtenção de catalisadores bifuncionais é a combinação de Pt e IrO₂. Aqui são apresentados os resultados obtidos para catalisadores Pt/IrO₂ sintetizados a partir da deposição de Pt sobre o óxido de irídio cristalino obtido pelo método hidrotérmico, tratado a 400 °C.

4.1 Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores

Catalisadores bifuncionais Pt/IrO₂ com razões atômicas (N_{Pt}/N_{Ir}) nominais iguais a 1:9, 3:7 e 1:1 foram sintetizados através da deposição de nanopartículas de Pt sobre o IrO₂ obtido por calcinação a 400 °C. A redução do precursor de platina pelo ácido fórmico pode ser descrita pela reação:⁸⁸

As composições mássicas e atômicas dos catalisadores Pt/IrO₂ foram obtidas através da técnica de EDX e os resultados são apresentados na Tabela 4.1. Estes resultados confirmam que os materiais sintetizados possuem razões atômicas N_{Pt}/N_{Ir}

Tabela 4.1 – Composições mássicas e atômicas dos catalisadores Pt/IrO₂, obtidas através da técnica de EDX.

Pt/IrO ₂	% atômica		% mássica			% atômica		
	Pt	Ir	Pt	Ir	O	Pt	Ir	O
1:9	11	89	10	79	11	5	36	59
3:7	30	70	27	63	10	13	30	57
1:1	49	51	46	48	6	27	28	45

próximas aos valores nominais. Levando-se em conta os átomos de oxigênio, a composições nominais dos catalisadores são PtIr₉O₁₈, Pt₃Ir₇O₁₄, e PtIrO₂, para os materiais em ordem crescente de teor de platina. Os dados da Tabela 4.1 mostram que para os catalisadores Pt/IrO₂ 3:7 e 1:1 as composições obtidas foram Pt₃Ir₇O₁₃ e PtIrO_{1.7}, estando, portanto, em acordo com os valores nominais. Por outro lado, para o material Pt/IrO₂ 1:9 a composição obtida foi PtIr_{7,2}O_{11,8}, indicando um menor teor de óxido de irídio. A explicação mais óbvia para este resultado seria a formação de espécies Ir⁰ e/ou Ir³⁺ durante a síntese do catalisador bifuncional. A presença de irídio metálico pode ser descartada tendo como base os resultados de XRD e XPS que serão apresentados na sequência, indicando que a presença de Ir³⁺ deve ser responsável pelo desvio na composição do catalisador Pt/IrO₂ 1:9.

Os difratogramas de raios X dos materiais Pt/IrO₂ são exibidos na Figura 4.1a. Neles é possível notar a coexistência dos picos de reflexão do IrO₂ tetragonal (PDF 15-870) e da Pt cúbica de face centrada (PDF 4-802), cfc. Resultados semelhantes foram obtidos para catalisadores do tipo IrO₂/Pt, ou seja, materiais em que o óxido de

Figura 4.1 – (a) Difratogramas de raios X dos catalisadores bifuncionais Pt/IrO₂ com diferentes composições. As linhas verticais vermelhas correspondem ao padrão de difração do IrO₂ rutilo (PDF 15-870), e as pretas ao padrão de difração da Pt cfc (PDF 4-802). (b) Espectros de XPS de alta resolução referentes aos orbitais Ir 4f e Pt 4f dos catalisadores estudados. Micrografias eletrônicas de transmissão dos catalisadores Pt/IrO₂ (c) 1:9, (d) 3:7 e (e) 1:1. Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.*⁸⁹

irídio foi depositado sobre platina,⁴⁹ para catalisadores Pt/IrO₂ obtidos através do método poliol⁹⁰ e Pt-Ir/IrO₂-PtO₂ preparados através da redução de precursores metálicos por um glicol.⁹¹

Os parâmetros estruturais dos catalisadores Pt/IrO₂ foram calculados através do método de Rietveld.⁵³ O tamanho médio de cristalito e os parâmetros de rede dos materiais estudados são mostrados na Tabela 4.2. Para a fase IrO₂ dos catalisadores bifuncionais, o tamanho médio de cristalito varia entre 4,7 e 5,9 nm, enquanto que para o IrO₂ o tamanho médio de cristalito calculado é de 3,4 nm, indicando que a deposição de Pt, de algum modo, afeta o tamanho das nanopartículas de IrO₂. Com relação às nanopartículas de Pt, o tamanho médio de cristalito calculado varia de 1,9 nm para o catalisador Pt/IrO₂ 1:9 a 3,8 nm para o material Pt/IrO₂ 1:1, sendo estes valores muito menores que aquele obtido para o catalisador Pt *black* (13 nm).

Os espectros de XPS de alta resolução referentes aos orbitais Pt 4f e Ir 4f são apresentados na Fig. 4.1b. Os espectros referentes ao orbital Pt 4f podem ser deconvoluídos em três dubletos, com componentes Pt 4f_{7/2} e 4f_{5/2} separados por uma diferença de energia de 3,3 eV. Os picos Pt 4f_{7/2} centrados em 71,4, 72,3, e 74,2 eV são atribuídos aos estados de oxidação Pt⁰, Pt²⁺ e Pt⁴⁺, respectivamente.⁹²⁻⁹⁴ Os catalisadores bifuncionais possuem cerca de 60% da platina na forma metálica (Pt⁰), enquanto 30% encontra-se no estado de oxidação +2, correspondendo à espécie PtO, e 10% no estado de oxidação +4, ou seja, na forma de PtO₂. Com relação ao catalisador Pt *black* (espectro não apresentado), os dados de XPS mostram que metade da Pt superficial está na forma de Pt⁰, enquanto a outra metade encontra-se nos estados de oxidação Pt²⁺/Pt⁴⁺.

Tabela 4.2 – Tamanho médio de cristalito (D) e parâmetros de rede (a_{exp}) dos catalisadores Pt/IrO₂, IrO₂ e Pt *black*, calculados a partir dos dados de XRD.

	IrO ₂		Pt	
	D / nm	a _{exp} / Å (a = b ; c)	D / nm	a _{exp} / Å (a = b = c)
IrO₂	3,4	4,490 ; 3,145	—	—
Pt/IrO₂ 1:9	4,7	4,490 ; 3,150	1,9	3,9138
Pt/IrO₂ 3:7	5,3	4,507 ; 3,141	3,7	3,9295
Pt/IrO₂ 1:1	5,9	4,490 ; 3,135	3,8	3,9229
Pt <i>black</i>	—	—	13	3,9104

Com respeito aos espectros de XPS correspondentes aos orbitais Ir 4f, estes podem ser deconvoluídos de modo análogo ao apresentado no Capítulo 3. Brevemente, os espectros Ir 4f dos catalisadores bifuncionais Pt/IrO₂ podem ser deconvoluídos em dois dubletos: o mais intenso com componentes Ir 4f_{7/2} e 4f_{5/2} centrados em 62,8 e 65,6 eV, respectivamente, correspondendo ao Ir⁴⁺, e um dubleto menos intenso com componentes Ir 4f_{7/2} e 4f_{5/2} centrados em 61,7 e 64,7 eV, respectivamente, correspondendo ao Ir³⁺.⁶⁰⁻⁶² Há também um pico adicional oriundo de efeitos de blindagem dos elétrons durante o processo de fotoemissão.⁶¹ A ausência de um pico de componente Ir 4f_{7/2} em 60,9 eV confirma que irídio metálico não foi formado durante a deposição das nanopartículas de Pt. Com relação à composição superficial dos catalisadores Pt/IrO₂, a maioria dos átomos de irídio (66%) encontra-se no estado de oxidação Ir⁴⁺, e o restante no estado menos oxidado Ir³⁺.

Na Figura 4.1 também são mostradas as micrografias eletrônicas de transmissão dos catalisadores Pt/IrO₂. Em todas as imagens é possível observar partículas menores de maior contraste suportadas em outra fase de menor contraste e de partículas maiores (ver setas nas imagens). Uma micrografia de alta resolução do catalisador Pt/IrO₂ 3:7, o material de razão Pt/Ir intermediária, pode ser vista na Fig. 4.2. Apesar da aglomeração e sobreposição das partículas, duas franjas de estrutura atômica podem ser vistas: (i) uma para as partículas esféricas mais escuras com espaçamento de 2,26 Å, atribuído ao plano cristalográfico Pt (111) (PDF 4-802),

Figura 4.2 – Micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução do catalisador Pt/IrO₂ 3:7. Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.*⁸⁹

e (ii) outra para as partículas maiores e de menor contraste, correspondendo ao plano cristalográfico IrO₂ (111) (PDF 15-870). Estes resultados confirmam que os catalisadores Pt/IrO₂ são compostos de pequenas partículas de Pt dispersas sobre o óxido de irídio. Em todos os materiais é possível notar a presença de nanopartículas de Pt com tamanhos entre 1 – 4 nm. Contudo, devido à grande aglomeração dos componentes nestes catalisadores, o tamanho médio de partícula não pôde ser precisamente estimado.

Para melhor compreensão da distribuição das nanopartículas de Pt sobre o IrO₂, micrografias eletrônicas no modo STEM combinadas com mapeamentos de EDX foram obtidas para os catalisadores bifuncionais. Os resultados para o material Pt/IrO₂ 3:7 são apresentados na Figura 4.3, enquanto para as demais composições, por apresentarem perfis semelhantes, são omitidas. Os resultados de mapeamento químico confirmam a distribuição de Pt sobre o óxido de irídio para todos os materiais, com algumas regiões apresentando maior concentração de Pt, possivelmente devido à aglomeração de nanopartículas.

4.2 Caracterização eletroquímica dos catalisadores Pt/IrO₂

Os resultados de voltametria cíclica (VC) dos catalisadores Pt/IrO₂ de diferentes composições são exibidos na Fig. 4.4a. Todos os perfis voltamétricos apresentam pi-

Figura 4.3 – Micrografia eletrônica no modo STEM e mapeamento químico dos elementos Ir e Pt para o catalisador Pt/IrO₂ 3:7. Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.*⁸⁹

Figura 4.4 – (a) Voltamogramas cíclicos dos catalisadores bifuncionais Pt/IrO₂, a 50 mV s⁻¹ e (b) Curvas de *stripping* de CO, a 5 mV s⁻¹, após subtração de uma linha de base. Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.*⁸⁹

cos na faixa de potencial entre 0,05 – 0,4 V associados à adsorção/dessorção de hidrogênio na platina, sendo estes picos mais evidentes para os materiais com maiores cargas de Pt. A chamada “região de hidrogênio” é característica para catalisadores à base de Pt, e sua carga voltamétrica depende da quantidade de platina e do tamanho das nanopartículas, que definem a área exposta de Pt. O catalisador Pt/IrO₂ 1:9 possui a menor região de hidrogênio entre os materiais estudados, enquanto para os outros dois catalisadores Pt/IrO₂, as cargas das regiões de hidrogênio são semelhantes. Contudo, como a corrente da região de dupla camada é menor para o material Pt/IrO₂ 1:1 em comparação àquela do material 3:7, sua região de hidrogênio é na realidade mais intensa.

A existência de processos capacitivos relativos à presença de IrO₂ nos perfis voltamétrico da Fig. 4.4a dificulta a distinção precisa entre as regiões de dupla camada e de adsorção/dessorção de espécies oxigenadas na platina. No entanto, para os catalisadores Pt/IrO₂ 3:7 e 1:1, um pico em ~0,8 V, relativo à dessorção de espécies oxigenada na Pt, pode ser visto.

Geralmente, a área eletroquimicamente ativa (A_{ECSA}) de catalisadores à base de Pt, como Pt/C e Pt-M/C, pode ser estimada calculando-se a carga da região de hidrogênio subtraída da contribuição da dupla camada.⁹⁵ Aqui, no entanto, a subtração da corrente da dupla camada elétrica, particularmente para o caso do catalisador Pt/IrO₂ 1:9, é dificultosa, tornando o valor de A_{ECSA} inacurado. Para superar essa

dificuldade, experimentos de *stripping* de CO foram realizados, sendo os perfis de oxidação de CO apresentados na Figura 4.4b.

Os perfis de *stripping* de CO da Fig. 4.4b mostram a existência de dois picos de oxidação. A presença de múltiplos picos nas curvas de *stripping* não pode ser atribuída à adsorção de CO no IrO₂, uma vez que óxido de irídio não é ativo para a eletro-oxidação de monóxido de carbono,⁹⁶ ou à oxidação de CO em irídio metálico, já que a presença de Ir⁰ foi excluída pelos resultados de XRD e XPS (Fig. 4.1). Usualmente, catalisadores Pt/C exibem um único pico centrado em ~0,8 V, relativo à oxidação de uma monocamada de CO;^{97,98} aqui um pico em ~0,7 V é observado para o catalisador Pt *black*. Guerin *et al.* avaliaram a oxidação de CO em uma série de catalisadores Pt/C com carga de platina entre 10 e 78% e também para Pt *black*;⁹⁹ um único pico em 0,79 V foi obtido para os materiais contendo 10 e 20% de Pt, enquanto para maiores cargas de Pt, um segundo pico em 0,69 V passa a ser observado. Quando a carga de Pt é aumentada além de 70%, o pico em 0,69 V torna-se o principal, e para Pt *black*, o pico em 0,79 V torna-se apenas um ombro.

Múltiplos picos em experimentos de *stripping* de CO têm sido associados ao grau de recobrimento do eletrodo por CO e pela adsorção de CO em diferentes sítios de Pt, como terraços, bordas e quinas.⁹⁹⁻¹⁰¹ Um único pico em ~0,7 V para a oxidação de CO em Pt *black* também foi reportado em outros trabalhos.^{102,103}

Os valores de A_{ECSA} calculados a partir da integração das curvas de *stripping* de CO são apresentados na Tabela 4.3. Uma diminuição nos valores de A_{ECSA} pode ser observada em linha com o aumento do teor de Pt nos eletrocatalisadores estudados

Tabela 4.3 – Área eletroquimicamente ativa (A_{ECSA}), número de elétrons transferidos (n), potencial de meia-onda (E_{1/2}) e densidades de corrente para a RRO (0,85 V) e REO (1,55 V) para os catalisadores Pt/IrO₂.

	A _{ECSA} / mPt ² g _{pt} ⁻¹	n	E _{1/2} / mV	RRO 0,85 V		REO 1,55 V	
				j / mA cm ⁻²	J _m / mA mg _{Pt} ⁻¹	j / mA cm ⁻²	j _m / mA mg _{Ir} ⁻¹
IrO ₂	—	—	—	—	—	12,1	31,8
Pt/IrO ₂ 1:9	28,6	4,0	850	1,64	107,4	8,42	25,0
Pt/IrO ₂ 3:7	18,9	4,0	860	2,05	44,7	5,41	20,3
Pt/IrO ₂ 1:1	14,1	3,9	870	2,47	35,7	3,62	18,8
Pt <i>black</i>	8,3	3,8	880	2,55	14,6	—	—

(Pt/IrO₂ 1:9 > Pt/IrO₂ 3:7 > Pt/IrO₂ 1:1 > Pt *black*), variando de 28,6 mPt² gPt⁻¹ para o material Pt/IrO₂ 1:9 a 8,3 mPt² gPt⁻¹ para o catalisador Pt *black*. Uma tendência similar foi observada para catalisadores Pt/C com diferentes cargas de Pt,¹⁰⁴ sendo isto atribuído ao crescimento do tamanho de partícula causado pelo aumento do teor de Pt, indo de encontro com os dados de tamanho médio de cristalito apresentados na Tabela 4.2. Vale ainda destacar que os valores de A_{ECSA} calculados para os catalisadores Pt/IrO₂ é menor em comparação à área ativa de catalisadores Pt/C com nanopartículas de Pt de tamanho similar,^{105,106} o que pode ser resultado da aglomeração da Pt no catalisador bifuncional e às diferenças em termos de condutividade e área superficial entre os suportes IrO₂ e o carbono.

4.3 Atividade dos catalisadores para a RRO e REO

A Figura 4.5a exibe as curvas de polarização para a RRO a uma velocidade de rotação de 1600 rpm para os catalisadores Pt/IrO₂ de diferentes composições, além da curva obtida para a Pt *black*. As curvas possuem o perfil típico obtido para catalisadores à base de Pt em estudos da RRO em eletrodo de disco rotatório, podendo ser divididas em duas regiões: (i) a primeira na faixa de potencial de 0,70 – 0,95 V, em que a cinética da RRO é controlada tanto pela energia de ativação da reação quanto pelo transporte de O₂ para a superfície do eletrodo, e (ii) uma segunda região, em valores de potencial inferiores a 0,7 V, em que a RRO é controlada por difusão.¹⁰⁷

Todos os catalisadores bifuncionais apresentam um *onset* para a RRO próximo a 1,0 V, sendo este valor semelhante ao da Pt *black*. Valores positivos de corrente são observados nas curvas de polarização dos catalisadores Pt/IrO₂ em potenciais acima do *onset* da RRO, o que pode ser atribuído às correntes capacitivas do IrO₂. A atividade dos materiais frente à RRO cresce na ordem Pt/IrO₂ 1:9 < Pt/IrO₂ 3:7 < Pt/IrO₂ 1:1 < Pt *black*, como pode ser visto a partir dos potenciais de meia-onda (E_{1/2}) reportados na Tabela 4.3. Esta tendência reflete o aumento no teor de Pt nos catalisadores, e evidencia que o catalisador Pt/IrO₂ 1:1 forneceria a melhor performance no modo célula a combustível quando aplicado em uma URFC. O número de elétrons (n) envolvidos na RRO foi calculado através da inclinação dos diagramas de Koutecky-Levich¹⁰⁸ (não apresentados) e são exibidos na Tabela 4.3. Todos os materiais apresentam n ~ 4, indicando que a RRO para os catalisadores bifuncionais ocorre por uma rota sem a formação líquida de H₂O₂, sendo H₂O o produ-

Figura 4.5 – (a) Curvas de polarização para a RRO (varredura positiva) e (b) diagramas de Tafel corrigidos por transporte de massa. (c) Curvas de polarização para a REO e (d) curvas de polarização normalizadas por massa de irídio. Todas as curvas foram obtidas a 5 mV s⁻¹ em eletrólito H₂SO₄ 0,5 M, a 25 °C, e rotação de 1600 rpm. Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.*⁸⁹

to final.

As atividades mássicas dos catalisadores para a RRO são apresentadas nos diagramas de Tafel corrigidos por transporte de massa da Fig. 4.5b. Todas as curvas exibem duas regiões lineares com inclinações de Tafel próximas a 60 e 120 mV dec⁻¹, como é usualmente reportado para catalisadores à base de Pt,^{109,110} indicando que a presença do IrO₂ não altera o mecanismo e/ou a etapa determinante da RRO. Para os materiais Pt/IrO₂, alguns desvios nas inclinações dos diagramas de Tafel são aparentes nas regiões de baixa densidade de corrente, e isto está provavelmente relacionado aos efeitos da carga da dupla camada do IrO₂. Os diagramas de Tafel mostram que para $E < 0,9$ V, a atividade mássica dos catalisadores bifuncionais aumenta com a diminuição do teor de Pt, resultando em uma tendência oposta àquela

reportada na análise das curvas de polarização da Fig. 4.5a, ou seja, Pt/IrO₂ 1:9 > Pt/IrO₂ 3:7 > Pt/IrO₂ 1:1.

Uma análise mais específica da atividade dos catalisadores foi feita utilizando a densidade de corrente normalizadas pela área geométrica do eletrodo (j) e a atividade mássica (j_m) obtida através dos diagramas de Koutecky-Levich (não apresentados), ambas em 0,85 V, como apresentado na Tabela 4.3. Como esperado, para os catalisadores Pt/IrO₂, as densidades de corrente normalizadas pela área geométrica denotam uma diminuição da atividade como consequência da diminuição do teor de Pt. Um ponto marcante é que o valor de j para material Pt/IrO₂ 1:1 é praticamente igual ao valor obtido para a Pt *black*, mesmo com o catalisador bifuncional possuindo metade da carga de platina. Este resultado pode ser atribuído à maior área eletroquimicamente ativa do catalisador Pt/IrO₂ (Tabela 4.3).

Usualmente, os catalisadores bifuncionais à base de platina e irídio descritos na literatura possuem proporção Pt/Ir de 1:1. Com relação às atividades mássica (j_m) para esta composição, Kong *et al.* reportaram valores de j_m em 0,85 V de 38,9 mA mg_{Pt}⁻¹ para um catalisador de Pt suportado em IrO₂ sintetizado com a utilização de *template*, e de 30,7 mA mg_{Pt}⁻¹ para o catalisador em que IrO₂ comercial foi empregado.⁹⁰ Em outro trabalho, Kong *et al.* obtiveram valores de j_m de 15,1 mA mg_{Pt}⁻¹ para um catalisador Pt/IrO₂ e 27,4 mA mg_{Pt}⁻¹ para um material Pt-Ir/IrO₂-PtO₂.⁹¹ Aqui, os valores de j_m obtidos para os catalisadores bifuncionais de composições 1:1, 3:7 e 1:9 foram de 35,7, 44,7 e 107,4 mA mg_{Pt}⁻¹, respectivamente. Um aumento da atividade mássica para a RRO poderia ser conseguido com cargas de platina ainda menores, como indicado pelas atividades de catalisadores Pt/C com cargas de Pt variadas.¹⁰⁴ Contudo, a diminuição excessiva do teor de Pt reduziria drasticamente o desempenho do eletrodo, dificultando a sua aplicação prática.

As atividades dos catalisadores Pt/IrO₂ para a REO são mostradas através das curvas de polarização da Figura 4.5c. Uma tendência oposta aos dos resultados para a RRO pode ser observada, com a atividade para a REO aumentando com a elevação do teor de IrO₂ nos materiais bifuncionais. Os valores de densidade de corrente normalizados pela área geométrica do eletrodo (j) em 1,55 V (Tabela 4.3) indicam uma redução de 70% comparando-se os resultados para os catalisadores Pt/IrO₂ 1:1 e IrO₂. Com relação às atividades mássica (j_m), todos os catalisadores Pt/IrO₂ sintetizados são menos ativos que o IrO₂. O catalisador de proporção 1:9 exibe uma densidade de corrente de 25,0 mA mg_{Ir}⁻¹, enquanto que para o material de composição 1:1, a

densidade de corrente obtida foi de 18,8 mA mg_{Ir}⁻¹, representando uma diminuição de ~21% e ~41%, respectivamente, em comparação à densidade de corrente para o IrO₂. A menor atividade mássica para a REO dos catalisadores Pt/IrO₂ em comparação ao IrO₂ puro pode estar associada com o maior tamanho médio de cristalito para o óxido de irídio nos catalisadores bifuncionais (Tabela 4.2).

Kong *et al.* reportaram uma densidade de corrente de 10,6 mA mg_{Ir}⁻¹ para um catalisador Pt/IrO₂ 1:1 em 1,55 V,⁹⁰ o que representa um valor 44% menor em comparação à densidade de corrente para o catalisador Pt/IrO₂ 1:1 aqui sintetizado. Outro ponto importante a ser destacado é que em URFCs operando com catalisadores de proporção 1:1, as correntes para a REO são maiores que aquelas para a RRO.^{46,111,112} Uma observação similar pode ser feita para os catalisadores aqui estudados, e, como esperado, a diferença é mais significativa para o catalisador Pt/IrO₂ 1:9.

As atividades para as RRO e REO reportadas para os catalisadores Pt/IrO₂ com diferentes proporções mostram que o material Pt/IrO₂ 1:9 apresenta o melhor balanço entre as atividades mássicas para as reações investigadas. Contudo, para determinar a melhor composição dos materiais bifuncionais, é necessário avaliar a estabilidade dos mesmos nas condições de operação para a RRO e para a REO.

4.4 Estabilidade dos catalisadores Pt/IrO₂

Três protocolos de envelhecimento foram utilizados para avaliar a estabilidade dos catalisadores Pt/IrO₂, compreendendo 1000 ciclos nas regiões da RRO (0,1 – 1,1 V), REO (1,1 – 1,6 V) e RRO-REO (0,1 – 1,6 V). As curvas de polarização para a RRO e REO no início e após 1000 ciclos na janela de potencial da RRO-REO (0,1 – 1,6 V) são exibidas nas Figuras 4.6 e 4.7. As Figuras ainda incluem as correntes normalizadas médias e os desvios padrão, obtidos a partir de três medidas independentes, representando a diminuição da atividade a cada 200 ciclos de envelhecimento, em 0,8 V para a RRO e em 1,55 V para a REO. Os resultados correspondentes obtidos após 1000 ciclos de potencial nas regiões da RRO e REO são apresentados no Apêndice.

Ao contrário do que pode ser visto para as ciclagens nas regiões da RRO e REO, as curvas de polarização da Figura 4.6 mostram que a performance dos catalisadores Pt/IrO₂ diminui significativamente após os 1000 ciclos de potencial entre 0,1 – 1,6 V.

Figura 4.6 – (a-c) Curvas de polarização para a RRO ao início e após 1000 ciclos de potencial entre 0,1 – 1,6 V. (d-f) Razão entre as correntes da RRO ($I_{RRO}/I_{Inicial,RRO}$), em 0,8 V, a cada 200 ciclos de envelhecimento. Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.*⁸⁹

Ao término do protocolo de envelhecimento, as correntes para a RRO no potencial de 0,8 V para os catalisadores Pt/IrO₂ 3:7 e 1:1 decresceram a ~50% e ~40% em relação aos valores iniciais, respectivamente, enquanto o material Pt/IrO₂ 1:9 manteve apenas 5% da corrente inicial. Um maior teor de platina é, portanto, necessário para manter a atividade frente à RRO dos catalisadores Pt/IrO₂ quando estes são ciclados na janela de potencial da RRO-REO. Para os demais protocolos, a queda de desempenho máxima foi de, aproximadamente, 10%.

Kong *et al.* avaliaram a estabilidade de catalisadores Pt/IrO₂ 1:1 utilizando um protocolo consistindo de 5000 ciclos de potencial entre 0,05 – 1,2 V. Apesar da atividade catalítica não ter sido testada, os autores observaram a diminuição das áreas de platina na ordem de 28,8% e 35,47%.^{50,51} Aqui, para o catalisador Pt/IrO₂ 1:1 ciclado entre 0,1 – 1,1 V, a área ativa de platina apresenta uma redução de 33%, um valor próximo ao dos reportados por Kong *et al.*, mas que não é suficiente para diminuir significativamente a atividade catalítica para a RRO.

Quando o eletrodo é ciclado no domínio de potencial da RRO (Figura A2), há apenas uma pequena mudança na atividade para REO. No entanto, quando a

ciclagem inclui o domínio da REO (Figuras 4.7 e A4), todos os catalisadores exibem um grande declínio nas atividades para a REO, especialmente após os primeiros 200 ciclos, com a corrente tendendo a se estabilizar nos ciclos subsequentes. Contudo, após 1000 ciclos de envelhecimento entre 0,1 – 1,6 V, as correntes para a evolução de oxigênio em 1,55 V para os materiais Pt/IrO₂ são menores que as correntes obtidas após a ciclagem na janela de potencial de REO (~45% do valor inicial para Pt/IrO₂ 1:9, e ~30% para os outras composições), confirmando que a ciclagem englobando a faixa de potencial da RRO-REO é o protocolo de envelhecimento mais agressivo para os catalisadores bifuncionais. A perda de atividade para a REO após os primeiros 200 ciclos é similar ao reportado no estudo dos catalisadores IrO₂ (Capítulo 3),⁵⁹ podendo estar associado, pelo menos em parte, ao bloqueio dos sítios ativos dos catalisadores por bolhas de O₂.^{82,83} É preciso ainda mencionar que nenhuma alteração foi observada no substrato de carbono vítreo ao longo do testes para avaliação da atividade dos catalisadores para a REO, ou no decorrer dos estudos de estabilidade, como confirmado através de medidas de impedância eletroquímica (não apresentadas).⁵⁹

Figura 4.7 – (a-c) Curvas de polarização para a REO ao início e após 1000 ciclos de potencial entre 0,1 – 1,6 V. (d-f) Razão entre as correntes da REO ($I_{\text{REO}}/I_{\text{Inicial,REO}}$), em 1,55 V, a cada 200 ciclos de envelhecimento. Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.*⁸⁹

Kong *et al.* também avaliaram a estabilidade de um catalisador Pt/IrO₂ 1:1 após 5000 ciclos entre 1,2 – 1,6 V. Apenas a degradação da corrente para a REO foi quantificada, sendo esta de apenas 20,4% ao término dos 5000 ciclos.⁵⁰ A maior estabilidade neste caso pode ser atribuída à menor carga de catalisador utilizada, o que faz com que a camada catalítica seja menos espessa, facilitando a remoção de O₂ e eventual bloqueio dos sítios ativos do catalisador.

Em concordância com os resultados aqui apresentados, um estudo da estabilidade de nanobastões de platina decorados com nanopartículas de irídio mostrou uma maior redução na área da região de hidrogênio e nas correntes para a REO após a ciclagem na janela de potencial da RRO-REO, em comparação a um protocolo onde o catalisador foi ciclado apenas na região da REO.¹¹³

Uma investigação adicional dos processos de envelhecimento dos materiais durante os três protocolos de estabilidade foi realizada através de medidas de microscopia eletrônica de localização idêntica (IL-TEM) para o catalisador Pt/IrO₂ 1:1, a composição mais usual encontrada na literatura. As micrografias de IL-TEM obtidas após ciclagem na região da RRO são mostradas nas Figuras 4.8a e 4.8b. Os círculos vermelhos destacam o processo de crescimento das partículas do catalisador. Em outras regiões foi possível ainda identificar o destacamento das partículas do catalisador (não apresentado). Ambos os processos contribuem para a diminuição da área ativa do catalisador. Outros processos de degradação como dissolução e Ostwald *ripening* não podem ser descartados, mas estes são difíceis de serem detectados através da técnica de IL-TEM devido à aglomeração dos materiais Pt/IrO₂.

Perez Alonso *et al.* avaliaram a estabilidade de um catalisador Pt/C nas condições da RRO. Após 3000 ciclos entre 0,6 – 1,1 V, os autores observaram a migração, sinterização, e perda de partículas, mas estas mantiveram seu formato.⁸⁷ Aqui, o crescimento das partículas pode ter sido acentuado devido ao menor limite de potencial utilizado no protocolo de envelhecimento, e também pela aglomeração das partículas, que facilita o processo de coalescência.

Micrografias de IL-TEM também foram coletadas após a ciclagem do catalisador Pt/IrO₂ 1:1 na região da REO (Figs. 4.8c e 4.8d). Um perfil mais estável pode ser observado nas micrografias de IL-TEM, corroborando com a hipótese que a diminuição da atividade vista na Fig. A4 deve-se principalmente ao acúmulo de bolhas de O₂ nos poros do material, ao invés de um processo de degradação. Contudo, apesar da existência de regiões estáveis (destacadas pelos círculos azuis), uma certa

Figura 4.8 – Micrografias de IL-TEM do catalisador Pt/IrO₂ 1:1 (a, c, e) antes e (b, d, f) depois dos três protocolos de envelhecimento. Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.*⁸⁹

perda de partículas (setas vermelhas) e a contração do aglomerado de partículas (círculos verdes), como já identificado para materiais IrO₂ ciclados na região da REO (Capítulo 3),⁵⁹ também podem ser incluídos como causas para a degradação do catalisador.

Zana *et al.* avaliaram a influência das condições do envelhecimento no mecanismo de degradação de materiais Pt/C utilizando IL-TEM. Um dos protocolos empregados consistiu de 12000 ciclos entre 1,0 – 1,5 V, a 500 mV s⁻¹.¹¹⁴ Os autores observaram que o desprendimento de partículas de Pt, provavelmente devido à corrosão do suporte de carbono, é o principal mecanismo de degradação. Para os catalisadores Pt/IrO₂, o desprendimento das partículas de Pt pode ter sido atenuado devido à maior estabilidade do IrO₂ em comparação a um suporte de carbono.

Finalmente, a estabilidade do material Pt/IrO₂ na região de potencial da RRO-REO também foi investigada através da técnica de IL-TEM, e o resultados são apresentados nas Figura 4.8e,f. Como já havia sido expostos pelos resultados eletroquímicos (Figs. 4.6 e 4.7), as micrografias das Figs. 4.8e,f confirmam que a ciclagem entre 0,1 – 1,6 V é o protocolo mais agressivo para os catalisadores

bifuncionais. Após o envelhecimento, a presença de grandes partículas pôde ser detectada, provavelmente surgindo de um processo de dissolução e redeposição (Ostwald *ripening*), levando à diminuição da área ativa do material e na consequente perda de atividade do catalisador.

Zana *et al.* também avaliaram a estabilidade do material Pt/C após 3600 ciclos de potencial entre 0,4 – 1,4 V. Além de algum desprendimento de partículas, os autores notaram o crescimento de partículas devido à migração e coalescência e/ou em consequência do mecanismo de Ostwald *ripening*.¹¹⁴ Para o estudo dos catalisadores Pt/IrO₂, os limites de potencial utilizados (0,1 – 1,6 V) podem ter aumentado as taxas de dissolução/redeposição, tornando os catalisadores bifuncionais instáveis na região de potencial compreendendo a RRO-REO.

4.5 Conclusões parciais

As atividades de catalisadores bifuncionais Pt/IrO₂ com diferentes proporções entre platina e irídio foram investigadas para as reações de redução/evolução de oxigênio. Os resultados mostram que a atividade dos materiais para a RRO aumenta com a elevação no teor de Pt no catalisador, enquanto uma tendência oposta é obtida para a REO. Em termos de atividades mássicas, o catalisador Pt/IrO₂ 1:9 apresenta o melhor balanço entre os desempenho para a RRO e REO, enquanto o catalisador Pt/IrO₂ 1:1 tem um atividade similar ao de outros catalisadores bifuncionais reportados na literatura.

A estabilidade dos catalisadores Pt/IrO₂ foi avaliada através de três protocolos de envelhecimento nas regiões de potencial da RRO (0,6 – 1,1 V), REO (1,1 – 1,6 V) e RRO-REO (0,1 – 1,6 V). Quando ciclados entre 0,1 – 1,6 V, os catalisadores bifuncionais apresentam degradação mais acentuada. Análise de IL-TEM confirmam a alta instabilidade dos catalisadores Pt/IrO₂ neste protocolo, sendo a degradação atribuída ao crescimento das partículas, possivelmente decorrente do processo de dissolução e redeposição (Ostwald *ripening*).

Capítulo 5

A dissolução eletroquímica de catalisadores bifuncionais Pt/IrO_x e Pt/IrO₂

Os mecanismos de degradação identificados através da técnica de IL-TEM no estudo de catalisadores IrO₂ (Capítulo 3) e Pt/IrO₂ (Capítulo 4) como, por exemplo, o desprendimento e aglomeração de partículas, além de Ostwald *ripening*, são usualmente classificados como processos secundários de degradação, uma vez que são iniciados por processos primários, como a corrosão do suporte e a dissolução das nanopartículas. A dissolução de eletrocatalisadores não pode ser facilmente acessada mesmo com a técnica de IL-TEM, especialmente no caso de nanopartículas de metais nobres, no qual que a taxa de dissolução é relativamente baixa. Para superar essa dificuldade, a dissolução de catalisadores bifuncionais foi avaliada através da utilização de uma célula eletroquímica de fluxo hifenada a um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (SFC-ICP-MS).

5.1 Caracterização físico-química dos catalisadores

Catalisadores bifuncionais foram sintetizados pela deposição de nanopartículas de Pt sobre o óxido de irídio amorfo obtido após a etapa de autoclave no método hidrotérmico (Pt/IrO_x), e sobre o óxido de irídio cristalino obtido após tratamento térmico a 400 °C (Pt/IrO₂), ambos com proporção entre átomos de platina e irídio de 1:1. As composições dos catalisadores são apresentadas na Tabela 5.1 e confirmam que os materiais sintetizados possuem um razão entre átomos de Pt e Ir próxima ao valor nominal de 1:1. Considerando-se o teor de oxigênio nos catalisadores, fórmulas empíricas PtIrO₂ e PtIrO_{1,7} são obtidas para os materiais Pt/IrO_x e Pt/IrO₂, respectiva-

Tabela 5.1 – Composições mássicas e atômicas dos catalisadores Pt/IrO_x e Pt/IrO₂, obtidas através da técnica de EDX.

	% atômica		% mássica			% atômica		
	Pt	Ir	Pt	Ir	O	Pt	Ir	O
Pt/IrO_x	51	49	47	45	8	25	24	51
Pt/IrO₂	49	51	46	48	6	27	28	45

mente. Contudo, é preciso lembrar que o suporte IrO_x possui estrutura complexa (oxi-hidróxido hidratado),⁵² não sendo, portanto refletida pela fórmula empírica obtida pelos dados de EDX.

Os difratogramas de raios X dos catalisadores bifuncionais são apresentados na Fig. 5.1a. Devido à natureza amorfa do suporte IrO_x, o catalisador Pt/IrO_x exibe apenas os picos de difração referentes à Pt cfc (PDF 4-802), enquanto que para o material Pt/IrO₂, picos referentes às reflexões do IrO₂ tetragonal (PDF 15-870) e da Pt cfc (PDF 4-802) podem ser observados.

A Fig. 5.1b mostra a magnificação da região dos picos de difração Pt(200), que foi escolhido por não se sobrepor com qualquer pico de difração da estrutura IrO₂ tetragonal. Um deslocamento para maiores ângulos pode ser visto para o pico Pt(200) do catalisador Pt/IrO_x, enquanto para o material Pt/IrO₂, a posição do pico Pt(200) coincide com aquele da Pt *black*, estando em linha com resultados reportados na lite-

Figura 5.1 – (a) Difratogramas de raios X dos catalisadores bifuncionais Pt/IrO_x e Pt/IrO₂. As linhas verticais correspondem ao padrão de difração do IrO₂ rutilo (PDF 15-870) e da Pt cfc (PDF 4-802). (b) Região magnificada do pico de difração Pt(200). A linha vertical pontilhada corresponde à posição do pico para a Pt *black*. (c) Espectros de XPS de alta resolução referentes aos orbitais Ir 4f e Pt 4f dos catalisadores estudados. Micrografias eletrônicas de transmissão dos catalisadores (d) Pt/IrO_x e (e) Pt/IrO₂. Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.*¹¹⁵

ratura.⁴⁸ Este deslocamento sugere que há uma contração na estrutura cristalina da Pt quando essa é suportada em IrO_x.

O tamanho médio dos cristalitos (D) e os parâmetros de rede (a_{exp}) dos catalisadores investigados foram obtidos através do método de refinamento de Rietveld,⁵³ e os resultados são compilados na Tabela 5.2. O tamanho médio de cristalito (D) calculados para as fases de Pt nos catalisadores Pt/IrO₂ e Pt/IrO_x são 3,8 e 9,9 nm, respectivamente. Com relação aos parâmetros de rede (a_{exp}), o valor calculado para o material Pt/IrO_x é de 3,908 Å, menor que os valores obtidos para os catalisadores Pt/IrO₂ (3,923 Å) e Pt *black* (3,918 Å), confirmando a contração na rede da Pt para o material Pt/IrO_x. Para a fase IrO₂ dos catalisadores investigados, um aumento no tamanho de cristalito é observado após o processo de deposição de Pt, que variou de 3,4 nm para o material IrO₂, para 5,9 nm no catalisador bifuncional Pt/IrO₂. Os parâmetros estruturais da fase IrO_x não puderam ser calculados devido a sua natureza amorfa.

A composição superficial dos catalisadores foi avaliada através da técnica de XPS. Os espectros de alta resolução referentes aos orbitais Pt 4f e Ir 4f dos catalisadores Pt/IrO_x e Pt/IrO₂ são apresentados na Fig. 5.1c. Os espectros de XPS referentes ao orbital Ir 4f podem ser deconvoluídos em dois dubletos, correspondendo aos componentes Ir 4f_{7/2} e Ir 4f_{5/2} com separação de 3,2 eV e razão entre áreas (Ir 4f_{5/2} : Ir 4f_{7/2}) de 3:4. O primeiro pico centrado em menor energia de ligação é atribuído ao estado de oxidação Ir³⁺, enquanto o segundo pico corresponde ao Ir⁴⁺.⁶⁰ Os dados de XPS mostram que para o catalisador Pt/IrO_x, 53% das espécies de irídio encontram-se no estado de oxidação Ir³⁺, enquanto para o material Pt/IrO₂ a maioria dos átomos de irídio estão na forma de Ir⁴⁺ (66%). A presença de Ir³⁺ no suporte IrO₂ implica que a calcinação a 400 °C por 1 hora não é suficiente para converter completamente o óxi-

Tabela 5.2 – Tamanho médio de cristalito (D) e parâmetros de rede (a_{exp}) dos catalisadores Pt/IrO₂, IrO₂ e Pt *black*, calculados a partir dos dados de XRD.

	IrO ₂		Pt	
	D / nm	a_{exp} / Å (a = b; c)	D / nm	a_{exp} / Å (a = b = c)
Pt <i>black</i>	—	—	12,9	3,918
Pt/IrO_x	—	—	9,9	3,908
Pt/IrO₂	5,9	4,4898 ; 3,1353	3,8	3,923
IrO₂	3,4	4,4895 ; 3,1450	—	—

do de irídio amorfo em IrO₂ rutilo. Uma maior cristalização pode ser obtida utilizando-se temperaturas maiores e/ou maiores tempos de calcinação.^{52,59,116} Um pico adicional centrado em 67,5 eV pode ser observado em ambos os espectros Ir 4f, e corresponde a um satélite devido a efeitos de blindagem dos elétrons durante o processo de fotoemissão.⁶¹

Com relação aos espectros de XPS referentes ao orbital Pt 4f, os espectros podem ser deconvoluídos em três dubletos com separação entre os picos de 3,35 eV e razão entre áreas (Pt 4f_{5/2} : Pt 4f_{7/2}) de 3:4, correspondendo à Pt nos estados de oxidação Pt⁰, Pt²⁺ e Pt⁴⁺.¹¹⁷ Para os dois catalisadores bifuncionais, a maior parte dos átomos de Pt encontra-se na forma metálica (Pt⁰); para o catalisador Pt/IrO_x essa porcentagem é próxima a 70%, enquanto para o material Pt/IrO₂ um menor teor de Pt⁰ foi encontrado (56%). Os dados de XPS também foram utilizados para calcular a proporção Pt/Ir nas superfícies dos catalisadores. A razão Pt/Ir calculada para os catalisadores Pt/IrO_x e Pt/IrO₂ é de 3/1 e 2/1, respectivamente. Aqui, como as nanopartículas de Pt são depositadas sobre os suportes de óxido de irídio, e XPS é uma técnica sensível à superfície, o teor de Pt é superior àquele obtido através da análise de EDX, que corresponde a uma análise do *bulk*.

As micrografias de transmissão dos materiais bifuncionais Pt/IrO_x e Pt/IrO₂ são mostradas nas Figuras 5.1d e 5.1e, respectivamente. As imagens mostram que para os dois materiais as nanopartículas de Pt e IrO_x/IrO₂ encontram-se altamente aglomeradas, tornando difícil a distinção entre as fases de Pt e dos óxidos. Além disso, devido à aglomeração dos catalisadores, os tamanhos médios de partículas não puderam ser precisamente estimados. No Capítulo 3 foram apresentadas as micrografias de transmissão do suporte IrO_x e também para o IrO₂ obtido após calcinação à 500 °C (Figura 3.1). O suporte IrO_x é composto por nanopartículas esféricas com tamanho entre 1 – 2 nm, enquanto após a calcinação do material é possível perceber o aumento no tamanho de partícula do IrO₂. O menor tamanho de partícula do IrO_x favorece a deposição de Pt sobre si mesma, resultando em um maior tamanho médio de cristalito (Tabela 5.2.) e, conseqüentemente, na maior concentração de Pt na superfície do catalisador, como mostrado na análise dos resultados de XPS.

A dispersão das nanopartículas de Pt sobre os suportes IrO_x e IrO₂ também foi analisada através de mapeamentos de EDX, e os resultados para os catalisadores Pt/IrO_x e Pt/IrO₂ são apresentados nas Figs. 5.2 e 5.3. Para os dois materiais é

possível notar uma boa distribuição das partículas de Pt sobre os respectivos óxidos de irídio. Para o catalisador Pt/IrO₂, algumas regiões mais ricas em Pt podem ser vistas, sendo estas, possivelmente, decorrentes de alguma aglomeração no material.

Figura 5.2 – Micrografia eletrônica no modo STEM e mapeamento químico dos elementos Ir e Pt para o catalisador Pt/IrO_x. Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.*¹¹⁵

Figura 5.3 – Micrografia eletrônica no modo STEM e mapeamento químico dos elementos Ir e Pt para o catalisador Pt/IrO₂. Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.*¹¹⁵

5.2 Caracterização eletroquímica dos catalisadores Pt/IrO_x e Pt/IrO₂

Os voltamogramas cíclicos dos catalisadores bifuncionais Pt/IrO_x e Pt/IrO₂ são exibidos na Fig. 5.4a. A maior diferença entre os perfis voltamétrico dos catalisadores investigados é observada na região de hidrogênio, entre 0,05 – 0,4 V. Enquanto o voltamograma do catalisador Pt/IrO₂ apresenta picos bem definidos correspondendo à adsorção/dessorção de hidrogênio na platina, como é típico para eletrocatalisadores à base de Pt e outros catalisadores Pt/IrO₂,^{90,118} para o material Pt/IrO_x nenhum pico é observado, resultando em um perfil semelhante ao do IrO_x (Fig. 3.3) e de outros óxidos de irídio hidratados.^{69,119}

Yao *et al.* reportaram um perfil voltamétrico semelhante para catalisadores bifuncionais obtidos pela mistura e deposição de Pt sobre IrO_x. Os autores sugeriram

Figura 5.4 – (a) Voltamogramas cíclicos dos catalisadores bifuncionais Pt/IrO_x e Pt/IrO₂ a 50 mv s⁻¹. (b) Perfis de *stripping* de CO, a 5 mV s⁻¹, subtraídos por uma linha de base. (c) Curvas de polarização para a RRO (varredura positiva) para os catalisadores Pt/IrO_x, Pt/IrO₂ e Pt *black*. (d) Curvas de polarização para a REO para os catalisadores Pt/IrO_x, Pt/IrO₂, IrO_x e IrO₂. Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.*¹¹⁵

que a adsorção/dessorção de hidrogênio na Pt é, de alguma maneira, afetada pela presença do suporte amorfo.⁴⁸ Outra possibilidade é que ausência dos picos na região de hidrogênio para o catalisador Pt/IrO_x esteja relacionada à menor condutividade do suporte IrO_x na faixa de potencial entre 0,05 – 0,4 V. De fato, estudos mostram uma transição de um caráter semicondutor para metálico em IrO_x quando este é polarizado em potenciais maiores que 0,5 V ($E > 0,5$ V).^{120,121} No entanto, uma menor condutividade do suporte IrO_x não explica a atividade do catalisador Pt/IrO_x para a oxidação de CO e para a redução de oxigênio, como será visto na sequência, e, portanto, um estudo aprofundado da adsorção de hidrogênio em Pt/IrO_x se faz necessário.

Os perfis de *stripping* de CO dos catalisadores bifuncionais são mostrados na Fig. 5.4b, que também inclui a curva para a Pt *black*. A curva de *stripping* para o material Pt/IrO_x exibe um único pico centrado ~0,69 V e um ombro em ~0,73 V, sendo este perfil semelhante àquele obtido para a Pt *black*, e também foi reportado para outros catalisadores à base de Pt.^{99,102} Com relação ao catalisador Pt/IrO₂, a curva de *stripping* de CO exibe dois picos: um principal em ~0,67 V, e um segundo pico menos intenso em ~0,75 V. Como discutido no Capítulo 4, a existência de múltiplos picos para a oxidação de CO em nanopartículas de Pt não é totalmente compreendida, e é tipicamente atribuída a diferentes fatores como, por exemplo, o tamanho e aglomeração das partículas, adsorção de CO em diferentes sítios da Pt (terraços, bordas e quinas), e até mesmo a natureza do suporte utilizado.¹²² Vale ainda destacar que o CO adsorve apenas na Pt, uma vez que nenhum pico de oxidação de CO foi obtido quando apenas os suportes IrO_x e IrO₂ foram utilizados (não apresentado). Isto implica na ausência de irídio metálico nos catalisadores bifuncionais, o que é suportado pelos resultados de XRD e XPS (Figura 5.1).

As áreas eletroquimicamente ativas (A_{ECSA}) de platina dos catalisadores foi obtida através da integração dos picos de *stripping* de CO da Fig. 5.4b, e os valores são apresentados na Tabela 5.3. Os valores de A_{ECSA} para os materiais Pt/IrO_x e Pt/IrO₂ são 10,5 e 14,0 m² g_{Pt}⁻¹, respectivamente, e, portanto, maiores que aquele obtido para o catalisador Pt *black* (7,7 m² g_{Pt}⁻¹). A maior área eletroquimicamente ativa dos catalisadores bifuncionais reflete a diminuição no tamanho de partícula de Pt nesses materiais, estando em acordo com os resultados de XRD da Tabela 5.2. No entanto, vale a pena destacar que o valor de A_{ECSA} para o catalisador Pt/IrO₂ (14,0 m² g_{Pt}⁻¹) é menor que aquele reportado para catalisadores Pt/C com tamanho de partícula

semelhantes.¹²³ Esta diferença pode ser explicada em termos de uma maior aglomeração da partículas de Pt no catalisador bifuncional (Figs. 5.1 e 5.3), ou mesmo por algum bloqueio da superfície da Pt pelo suporte de óxido.¹²⁴

5.3 Atividade dos catalisadores para a RRO e REO

As curvas de polarização para a RRO em eletrólito de ácido sulfúrico são apresentadas na Fig. 5.4c. Correntes positivas em valores de $E > 0,9$ V podem ser observadas para os catalisadores bifuncionais devido à influência das correntes capacitivas do IrO_x/IrO₂. As densidades de corrente (j) em 0,85 V são sumarizadas na Tabela 5.3. O catalisador Pt/IrO₂ exibe uma densidade de corrente ($2,3 \text{ mA cm}^{-2}$) similar ao valor obtido para a Pt *black* ($2,5 \text{ mA cm}^{-2}$), mesmo com apenas metade da carga de Pt, e maior que a densidade de corrente para o catalisador Pt/IrO_x ($1,3 \text{ mA cm}^{-2}$). Uma tendência similar é obtida considerando-se os valores de atividade específica (j_{SA}). Neste caso, os valores de j_{SA} para os catalisadores Pt/IrO₂ ($87,1 \text{ } \mu\text{A cm}_{Pt}^{-2}$) e Pt *black* ($85,3 \text{ } \mu\text{A cm}_{Pt}^{-2}$) são próximos, e estes são cerca de 30% maiores que aquele exibido pelo material Pt/IrO_x ($65,3 \text{ } \mu\text{A cm}_{Pt}^{-2}$). Valores semelhantes de atividade foram reportados por Kong *et al.* para catalisadores bifuncionais à base de platina e óxido de irídio.^{50,118}

As atividades mássicas (j_m) dos catalisadores para a RRO calculadas a partir dos diagramas de Koutecky-Levich (não apresentados) são mostradas na Tabela 5.3. Os catalisadores Pt/IrO_x e Pt/IrO₂ exibem valores de j_m iguais a 9,8 e 35,1 mA mg_{Pt}^{-1} , respectivamente. O valor de j_m para o catalisador Pt/IrO₂ é ~2,3 vezes maior que aquele obtido para a Pt *black*, enquanto que para o material Pt/IrO_x, a atividade mássi-

Tabela 5.3 – Áreas eletroquimicamente ativas (A_{ECSA}) e densidades de corrente para a RRO (0,85 V) e REO (1,55 V) para os catalisadores estudados.

	$A_{ECSA} / \text{m}^2 \text{ g}_{Pt}^{-1}$	RRO 0,85 V			REO 1,55 V	
		$j / \text{mA cm}^{-2}$	$j_{SA} / \mu\text{A cm}_{Pt}^{-2}$	$j_m / \text{mA mg}_{Pt}^{-1}$	$j / \text{mA cm}^{-2}$	$j_m / \text{mA mg}_{Ir}^{-1}$
Pt <i>black</i>	7,7	2,5	85,3	15,5	–	–
Pt/IrO_x	10,5	1,3	65,3	9,8	11,2	60,4
Pt/IrO₂	14,0	2,3	87,1	35,1	4,7	24,5
IrO_x	–	–	–	–	30,3	79,6
IrO₂	–	–	–	–	12,2	32,0

ca é aproximadamente 40% menor que o valor obtido para a platina pura. A maior atividade do catalisador Pt/IrO₂ para a RRO pode ser atribuída ao menor tamanho de partícula de Pt nesse material, que leva a um aumento da área ativa do catalisador, como mostrado na análise de dos resultados de *stripping* de CO.

A atividade dos catalisadores para a REO são mostradas nas curvas de polarização da Figura 5.4d, enquanto as densidades de corrente a 1,55 V são apresentadas na Tabela 5.3. Neste potencial, o catalisador Pt/IrO_x exibe uma densidade de corrente de 11, 2 mA cm⁻², um valor quase 2,5 vezes superior em comparação ao resultado obtido para o material Pt/IrO₂ (4,7 mA cm⁻²), e similar à densidade de corrente do IrO₂ puro (12,2 mA cm⁻²), mesmo com apenas metade da carga de Ir. As densidade de corrente normalizadas pela massa de irídio (j_m) também são apresentadas na Tabela 5.3. Os valores de j_m para os materiais Pt/IrO₂ e IrO₂ em 1,55 V são iguais a 24,5 mA mg_{Ir}⁻¹ e 32 mA mg_{Ir}⁻¹, respectivamente. Para os materiais contendo o óxido amorfo, a densidade de corrente para Pt/IrO_x é de 60,4 mA mg_{Ir}⁻¹, inferior ao do IrO_x puro (79,6 mA mg_{Ir}⁻¹).

A maior atividade de catalisadores IrO_x obtidos por métodos químicos e eletroquímicos^{59,76,116,125} é tipicamente atribuído às suas estruturas química e eletrônica, assim como pela presença de Ir-OH,⁷¹ e pela existência combinada de sítios Ir³⁺ e vacâncias na estrutura eletrônica do oxigênio.¹²⁶ Recentemente também foi mostrado que a participação do oxigênio da rede do óxido de irídio amorfo torna a REO mais rápida nestes materiais.¹²⁷ Comparando-se as atividades aqui obtidas com aquelas reportadas na literatura, verifica-se que as densidades de corrente obtidas para o catalisador Pt/IrO_x são mais altas que aquelas reportadas anteriormente para catalisadores bifuncionais de composição semelhante.^{48,128}

Dos resultados de atividade para a RRO e REO é possível sumarizar que enquanto o catalisador Pt/IrO_x é mais ativo para a evolução do O₂, o material Pt/IrO₂ exibe maior atividade para a redução do O₂.

5.4 Avaliação da dissolução eletroquímica dos catalisadores

A estabilidade dos catalisadores em termos da dissolução eletroquímica foi avaliada através da utilização de uma célula eletroquímica de fluxo hifenada a um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (SFC-ICP-MS). Três protocolos foram utilizados, compreendendo ciclagem nas janelas de potencial da

RRO (0,6 – 1,1 V), REO (1,1 – 1,6 V), e RRO-REO (0,6 – 1,6 V), e os perfis de dissolução, resolvidos em potencial, para Pt e Ir são apresentados na Figura 5.5.

Os resultados de dissolução na faixa de potencial da RRO mostrados na Fig. 5.5a revelam que enquanto a dissolução de Pt não pode ser claramente resolvida durante a varredura positiva (dissolução anódica), o processo dominante de dissolução ocorre durante a varredura negativa (dissolução catódica). Resultados obtidos anteriormente para Pt policristalina e nanopartículas de Pt mostram que a 5 mV s⁻¹, utilizando-se o mesmo *setup* experimental, os dois processos de dissolução só podem ser resolvidos quando um maior limite de potencial é utilizado.^{129,130} Similarmente à Pt, a dissolução

Figura 5.5 – Perfis de dissolução dos catalisadores Pt/IrO_x e Pt/IrO₂ ciclados entre (a) 0,6 – 1,1 V, (b) 1,1 – 1,6 V, e (c) 0,6 – 1,6 V, a 5 mV s⁻¹, em H₂SO₄ 0,1 M. Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.*¹¹⁵

catódica é o principal processo de degradação para o Ir, estando em linha com os resultados reportados para IrO_x obtido eletroquimicamente.¹³¹ Considerando-se a dissolução catódica do primeiro ciclo, o *onset* de potencial, estimado como o potencial onde valor da razão sinal/ruído = 3, para a dissolução de Pt e Ir é de ~1,0 V e ~0,7 V, respectivamente. Estes valores são similares aos reportados para eletrodos de platina e irídio metálicos.^{38,131} Neste protocolo, a quantidade dissolvida de Pt é quase três vezes maior que o teor de Ir dissolvido nos materiais Pt/IrO_x e Pt/IrO₂. Além disso, a dissolução de Pt e Ir é praticamente constante ao longos dos ciclos. Baseado nesses resultados, é possível concluir que enquanto os catalisadores bifuncionais são mantidos na região de potencial da RRO, a estabilidade da platina é a causa de maior preocupação. Contudo, apesar de pequena, a dissolução de irídio não pode ser completamente descartada.

Os perfis de dissolução dos catalisadores na região de potencial da REO (Fig. 5.5b) são significativamente diferentes daqueles exibidos na ciclagem na região da RRO. Pode-se observar que durante o primeiro ciclo, ambos os materiais exibem um pico de dissolução anódica para a Pt com *onset* de potencial de 1,20 V, acompanhado por um pico menos intenso de redução em 1,15 V. No segundo e terceiro ciclos, os picos de dissolução anódicos são praticamente imperceptíveis, enquanto a dissolução catódica da Pt, apesar de pequena, ainda é vista. Este comportamento pode ser atribuído à passivação da Pt pela formação de óxidos estáveis, que são apenas parcialmente reduzidos no limite inferior de potencial utilizado no protocolo (1,1 V).

Com relação à dissolução de irídio, a dissolução anódica para o suporte IrO₂ e, especialmente, para o IrO_x, são mais acentuadas na região da REO em comparação à ciclagem na faixa de potencial da RRO (Fig. 5.5a). Os *onsets* de potencial para a dissolução de Ir dos catalisadores Pt/IrO_x e Pt/IrO₂ são 1,45 V e 1,52 V, respectivamente. Estes valores são ligeiramente maiores que os reportados para IrO_x obtido eletroquimicamente (0,7 – 0,8 V)¹³¹ e para IrO₂ (1,30 V)⁸⁴ obtido a 450 °C. Por outro lado, os *onsets* para a dissolução dos catalisadores bifuncionais estão em linha com os *onsets* da reação de evolução de O₂ mostrados na Fig. 5.4d, e convergem com outros resultados reportados na literatura, os quais indicam que depois do potencial de início da REO a dissolução de Ir aumenta, e que a evolução de oxigênio e a dissolução de Ir compartilham intermediários em comum.¹³¹⁻¹³³ Vale ainda destacar que para o catalisador Pt/IrO_x, a quantidade de Ir dissolvida diminui no

segundo e terceiro ciclos, o que pode ser resultado do bloqueio parcial dos sítios ativos de Ir por bolhas de O₂ e/ou pela conversão do IrO_x em IrO₂.¹³⁴ A menor estabilidade à dissolução do IrO_x em comparação ao IrO₂ está em acordo com a literatura^{116,135} e é consistente com os dados do Capítulo 3, atestando que, enquanto o óxido de irídio amorfo é mais ativo para a REO, o IrO₂ cristalino possui maior estabilidade eletroquímica.

Uma dissolução significativamente maior para Pt e Ir pode ser observada quando o protocolo de potencial envolve a RRO e REO, como mostrado na Figura 5.5c. Neste protocolo, os processos de dissolução anódico e catódico para platina e irídio são facilmente resolvidos, confirmando a dissolução transiente dos dois metais. Um aumento na taxa de dissolução da Pt durante a transição entre valores de potencial entre 0,6 – 1,5 V foi reportado anteriormente por Pizzutilo *et al.* para um catalisador Pt/C.¹³⁶ Além disso, como já apontado na análise da Fig. 5.5b, a dissolução de Ir para o catalisador Pt/IrO_x é maior que aquela para o material Pt/IrO₂. Contudo, é a dissolução de Pt o motivo de maior preocupação neste protocolo.

A quantidade de Pt e Ir dissolvidos em cada um dos protocolos pode ser calculada através da integração dos perfis de dissolução da Fig. 5.5. Os resultados resumidos a respeito da dissolução de Pt e Ir nos protocolos estudados são mostrados na Figura 5.6. Quando ciclados na região da RRO (0,6 – 1,1 V), as quantidades dissolvidas de Pt e Ir (média dos três ciclos) para o catalisador Pt/IrO_x são $7,3 \pm 0,7$ e $2,5 \pm 0,4$ pg ciclo⁻¹, respectivamente, e para o material Pt/IrO₂ os valores são $6,6 \pm 0,2$ e $2,1 \pm 0,03$ pg ciclo⁻¹, respectivamente. Ciclando na região da REO (1,1 – 1,6 V), pode-se notar um aumento na quantidade de Ir dissolvida; para o catalisador Pt/IrO_x, a dissolução de Ir calculada é de $21,6 \pm 1,0$ pg ciclo⁻¹, um valor mais de 4 vezes maior que o calculado para o material Pt/IrO₂ ($5,1 \pm 0,4$ pg ciclo⁻¹). Com relação à dissolução de Pt, a ciclagem em potenciais mais elevados não causa um aumento significativo na quantidade dissolvida para os catalisadores Pt/IrO_x ($7,4 \pm 0,3$ pg ciclo⁻¹) e Pt/IrO₂ ($7,9 \pm 0,3$ pg ciclo⁻¹) comparando-se ao protocolo envolvendo a ciclagem na faixa de potencial da RRO.

Com relação à ciclagem entre 0,6 – 1,6 V, o teor de Ir dissolvido para o catalisador Pt/IrO_x é igual a $45,1 \pm 8,6$ pg ciclo⁻¹, e $23,6 \pm 4,3$ pg ciclo⁻¹ para o material Pt/IrO₂. Para a dissolução de Pt, as quantidades calculadas são ainda maiores, sendo $115,2 \pm 1,5$ pg ciclo⁻¹ para Pt/IrO_x, e $143,9 \pm 2,8$ pg ciclo⁻¹ para Pt/IrO₂. O maior teor de Pt dissolvida para o catalisador Pt/IrO₂ pode ser um reflexo do menor tamanho de partí-

Figura 5.6 – Quantidades dissolvidas de Pt e Ir calculadas para os catalisadores Pt/IrO_x e Pt/IrO₂ nos diferentes protocolos. Os valores são uma média de três medidas independentes. Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.*¹¹⁵

cula de Pt nesse material, mas outras propriedades como, por exemplo, a porosidade dos catalisadores e espessura da camada catalítica podem desempenhar um papel importante no processo de dissolução. A taxa de dissolução de Pt para o catalisador Pt *black* no mesmo protocolo (não apresentado) é de $130,4 \pm 2,1$ pg ciclo⁻¹, ou seja, próximo aos valores encontrados para os catalisadores bifuncionais, mesmo com o dobro da carga de Pt, e mostra que suportar Pt em IrO_x ou IrO₂ não aumenta a estabilidade em termos de dissolução.

O teor de Pt dissolvida para os catalisadores Pt/IrO_x e Pt/IrO₂ na faixa entre 0,6 – 1,6 V sugere que a dissolução poderia se tornar um problema significativo quando estes materiais são empregados no eletrodo de oxigênio de uma URFC. Além disso, uma vez que neste dispositivo o catalisador poderia ser submetido a potenciais anódicos ainda mais elevados (1,5 – 1,7 V e até maiores para menores cargas de catalisador) durante o modo de operação como eletrolisador, com a subsequente diminuição do potencial (0,5 – 0,7 V) no modo célula a combustível, taxas de dissolução ainda maiores são esperadas.

Assumindo uma taxa de dissolução constante por ciclo, a dissolução completa da Pt seria alcançada após ~1700 ciclos no catalisador Pt/IrO_x, e ~1500 ciclos no catalisador Pt/IrO₂. Portanto, se o modo de operação de uma URFC é alternado duas vezes por dia, após 10000 horas de operação, cerca de metade da Pt nestes

catalisadores seria dissolvida (dissolução constante não é considerada aqui). Com relação à dissolução de Ir, a degradação completa dos suportes IrO_x e IrO₂ ocorreria após ~4000 e ~9000 ciclos, respectivamente, levando-se em conta o protocolo envolvendo a região da RRO-REO. Deve-se notar, no entanto, que ao contrário da dissolução de Pt, que parece ser similar em ambientes aquosos e de células a combustível,¹²⁹ irídio é significativamente mais estável em eletrolisadores de água de membrana de troca protônica.¹²⁷ Ademais, empregando-se uma temperatura de calcinação maior, uma estabilidade ainda maior para a dissolução do Ir pode ser facilmente alcançada.

Estes resultados colocam o conceito da utilização de Pt e Ir como catalisadores bifuncionais de oxigênio em xeque. Como a questão principal está na instabilidade intrínseca da Pt em direção à dissolução transiente, novas estratégias de substituição de Pt por um catalisador mais estável devem ser sugeridas, enquanto que a estabilidade do irídio, no regime de ciclagem utilizado, pode ser considerada satisfatória. Embora o trabalho atual não vise apresentar tais soluções, é mostrado claramente que a estabilidade à dissolução deve ser sempre considerada durante o desenvolvimento de novos materiais.

5.5 Conclusões parciais

Com o intuito de investigar a estabilidade à dissolução de catalisadores bifuncionais de oxigênio à base de Pt e Ir, dois materiais foram sintetizados pela deposição de nanopartículas de Pt sobre um óxido de irídio amorfo (Pt/IrO_x) e cristalino (Pt/IrO₂). Verificou-se que, enquanto o primeiro é mais ativo para a REO, o último apresenta melhor atividade para a RRO. A dissolução dos catalisadores foi quantificada sob três protocolos de ciclagem de potencial utilizando uma configuração de SFC-ICP-MS. Mostrou-se que durante a ciclagem na faixa de potencial da RRO (0,6 – 1,1 V), quantidades relativamente pequenas de Pt e Ir dissolvem. Na faixa de potencial da REO (1,1 – 1,6 V), o teor de Ir dissolvido aumenta, e o catalisador Pt/IrO_x exibe menor estabilidade. Taxas de dissolução significativamente maiores, especialmente para Pt, são detectadas quando os materiais são ciclados entre 0,6 – 1,6 V. A menor estabilidade da Pt é atribuída à sua dissolução transiente durante as transições metal/óxido e óxido/metálico, o que limitaria o tempo de vida da URFC a pouco mais de 1000 ciclos.

Capítulo 6

A degradação de catalisadores bifuncionais Pt/IrO_x

Apesar de proporcionar informações importantes a respeito da estabilidade de catalisadores bifuncionais, os protocolos de envelhecimento envolvendo a ciclagem de potencial utilizados nos Capítulos 4 e 5 podem não representar com acurácia as condições de operação de uma URFC. Uma condição mais fidedigna pode ser obtida utilizando um teste de envelhecimento acelerado consistindo de pulsos entre valores de potencial utilizados no modo eletrolisador e célula a combustível, respectivamente. Neste Capítulo, as atividades de catalisadores Pt/IrO_x com diferentes proporções de Pt e IrO_x são investigadas, e as estabilidades desses materiais frente a pulsos de potencial são avaliadas através da técnica de IL-TEM e em termos de dissolução eletroquímica.

6.1 Caracterização físico-química dos catalisadores

As composições mássicas e atômicas dos catalisadores Pt/IrO_x são mostradas na Tabela 6.1. Uma deposição satisfatória de Pt sobre o suporte IrO_x foi alcançada, resultando em materiais Pt/IrO_x com uma proporção Pt:Ir média próxima ao dos valores nominais, isto é, 1:9, 3:7 e 1:1. Os resultados das caracterizações físico-químicas dos catalisadores bifuncionais são compilados na Figura 6.1. Os difratogramas de raios X dos materiais estudados são apresentados na Fig. 6.1a. Os picos localizados em 40°, 46,4°, 67,8°, 81,7° e 86,2° são relacionados à fase da Pt cúbica de face centrada (cfc) presente nos catalisadores.¹³⁷ Nenhum pico que corres-

Tabela 6.1 – Composições mássicas e atômicas dos catalisadores bifuncionais Pt/IrO_x, e tamanho médio de cristalito (D) e parâmetro de rede (a_{exp}) da fase Pt cfc para essas matérias.

Pt/IrO _x	% atômica		% mássica			Pt	
	Pt	Ir	Pt	Ir	O	D / nm	a _{exp} / Å
1:9	10	90	8	74	18	5,7	3,902
3:7	30	70	27	63	10	12,0	3,905
1:1	51	49	47	45	8	9,9	3,908

Figura 6.1 – (a) Difratogramas de raios X dos catalisadores bifuncionais Pt/IrO_x. As linhas verticais correspondem ao padrão de difração do IrO₂ rutilo (PDF 15-870) e da Pt cfc (PDF 4-802). (b) Região magnificada do pico de difração Pt(200). O pico cinza corresponde ao catalisador Pt *black*. (c) Espectros de XPS de alta resolução referentes aos orbitais Ir 4f e Pt 4f dos catalisadores estudados. Micrografias eletrônicas de transmissão dos catalisadores Pt/IrO_x (d) 1:9, (e) 3:7 e (f) 1:1. Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.*¹³⁸

ponda às reflexões do IrO₂ cristalino, ou Ir⁰, são detectados, confirmando, portanto, a natureza amorfa do suporte IrO_x nos catalisadores Pt/IrO_x, e que irídio metálico não é formado durante a redução do precursor de platina. Por outro lado, para o material Pt/IrO_x 1:9, dois picos largos centrados em 34,5° e 59° podem ser observados. Estes picos são atribuídos às reflexões mais intensas das fases rutilo¹³⁹ e holandita¹⁴⁰ do óxido de irídio, e são praticamente imperceptíveis para as composições 3:7 e 1:1, uma vez que as reflexões da Pt tornam-se mais intensas.

O tamanho médio de cristalito (D) calculado para as nanopartículas Pt varia de 5,7 a 12,0 nm no intervalo de composição de Pt/Ir investigado, não havendo uma correlação clara entre o tamanho das partículas e a composição dos catalisadores (Tabela 6.1); estes valores são menores que aquele obtido para a Pt *black* (12,9 nm).

Os picos de difração Pt(200) dos catalisadores bifuncionais são destacados na Figura 6.1b, que também apresenta a posição do pico para a Pt *black* (linha cinza). Pode-se notar um deslocamento na posição dos picos para os catalisadores

bifuncionais em comparação àquele da Pt pura, e este deslocamento aumenta com a diminuição do teor de Pt nos catalisadores Pt/IrO_x (1:9 > 3:7 > 1:1). Como exposto anteriormente, um comportamento semelhante foi reportado por Yao *et al.*, tendo sido este atribuído a uma interação entre as nanopartículas de Pt e o suporte IrO_x.⁴⁸ Os parâmetros de rede (a_{exp}) são apresentados na Tabela 6.1. Comparados à Pt *black*, os catalisadores Pt/IrO_x evidenciam uma contração na rede cristalográfica da Pt.

Os espectros de XPS de alta resolução referentes aos orbitais Ir 4f e Pt 4f dos catalisadores bifuncionais são mostrados na Fig. 6.1c. Os espectros Ir 4f podem ser deconvoluídos em dois componentes com picos Ir 4f_{7/2} centrados em 61,7 e 62,7 eV, correspondendo aos estados de oxidação Ir³⁺ e Ir⁴⁺, respectivamente.¹⁴¹ Um pico satélite centrado em 67,4 eV também está presente nos espectros Ir 4f. Como no caso do Capítulo 5, com relação aos espectros Pt 4f, estes podem ser deconvoluídos em três componentes com picos Pt 4f_{7/2} centrados em 71,0, 72,1 e 74,6 eV, correspondendo à Pt⁰, Pt²⁺ e Pt⁴⁺, respectivamente.¹⁴² A composição superficial dos catalisadores pode ser estimada através das intensidades dos picos de XPS. As razões Pt/Ir calculadas para os materiais Pt/IrO_x 1:9, 3:7 e 1:1 são 1/4, 1/2 e 3/1, respectivamente. As diferenças entre as composições *bulk*, obtidas através da análise de EDX (Tabela 6.1), e superficial, obtidas por XPS, podem ser atribuídas à deposição da Pt sobre o IrO_x, que resulta no enriquecimento de Pt na superfície dos materiais bifuncionais.

As micrografias de transmissão dos materiais estudados são apresentadas nas Figuras 6.1d-f. Os catalisadores bifuncionais são compostos por nanopartículas esféricas de Pt (partículas escuras) suportadas em IrO_x (partículas acinzentadas). Apesar do alto grau de aglomeração, pode-se notar que as nanopartículas de Pt estão bem distribuídas sobre o suporte IrO_x.

6.2 Caracterização eletroquímica dos catalisadores Pt/IrO_x

A Figura 6.2a exibe os voltamogramas cíclicos dos materiais Pt/IrO_x. Todos os catalisadores apresentam um perfil voltamétrico semelhante ao de catalisadores IrO_x obtidos pelo método hidrotérmico⁵⁹ ou eletroquimicamente através da ciclagem de irídio metálico.^{143,144} Além do pico principal em 0,8/0,9 V, que é atribuído à conversão das espécies Ir³⁺/Ir⁴⁺, pode-se notar um pico em ~0,6 V, tipicamente atribuído à adsorção de íons HSO₄⁻/SO₄²⁻ presentes no eletrólito.⁶⁵ Nessa faixa de potencial, a Pt

também passa pela formação/redução de óxidos superficiais, mas estes processos não podem ser claramente distinguidos devido à sobreposição com os picos redox Ir³⁺/Ir⁴⁺. Também é importante notar que picos relativos à adsorção/dessorção de hidrogênio não são vistos para o material Pt/IrO_x 1:9, enquanto que para as composições 3:7 e 1:1, a chamada “região de hidrogênio”, típica para catalisadores à base de Pt, é praticamente imperceptível. A ausência da região de hidrogênio sugeriria que as nanopartículas de Pt estão bloqueadas. Tal hipótese é descartada baseado nos resultados de *stripping* de CO e de redução de oxigênio que serão discutidos na sequência.

Figura 6.2 – (a) Voltamogramas cíclicos a 50 mV s⁻¹. (b) Espectros normalizados de XAS na borda Pt L₃ para os eletrocatalisadores Pt/IrO_x 1:1 e Pt *black*. (c) Perfis de *stripping* de CO, a 5 mV s⁻¹, subtraídos por uma linha de base. (d) Curvas de polarização para a RRO e REO a 5 mV s⁻¹, e velocidade de rotação de 1600 rpm. Gráfico inserido: Diagramas de Tafel corrigidos por transporte de massa para a RRO. Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.*¹³⁸

Com o intuito de investigar a influência do suporte IrO_x na estrutura eletrônica da Pt, o que poderia explicar os resultados obtidos na “região de hidrogênio” dos catalisadores bifuncionais, experimentos de XAS *in-situ* foram realizados (Fig. 6.2b). Nenhuma alteração na intensidade do pico relativo à borda Pt L₃, também conhecida como a intensidade da linha branca, do catalisador Pt/IrO_x 1:1 é observada se compararmos com o espectro obtido para a Pt *black*. Estes resultados implicam que a estrutura eletrônica da Pt no material bifuncional não se altera significativamente devido à presença do IrO_x, além de confirmar claramente a presença de Pt.

Os perfis de *stripping* de CO dos catalisadores Pt/IrO_x são exibidos na Fig. 6.2c. Como o óxido de irídio não é ativo para a oxidação do CO, os resultados de *stripping* podem ser atribuídos à oxidação de CO adsorvido na Pt. A área eletroquimicamente ativa (A_{ECSA}) de platina dos catalisadores é obtida pela integração dos picos de *stripping* da Fig. 6.2c e considerando uma carga de 420 μC cm_{Pt}⁻². Os resultados são sumarizados na Tabela 6.2. Os valores de A_{ECSA} calculados são 20,4, 9,5, e 11,0 m² g_{Pt}⁻¹ para os materiais Pt/IrO_x 1:9, 3:7 e 1:1, respectivamente, valores ligeiramente superiores àquele obtido para o catalisador Pt *black* (7,7 m² g_{Pt}⁻¹). Os valores de A_{ECSA} dos catalisadores investigados estão em acordo com o tamanho médio de cristalito (Tabela 6.1), implicando que materiais com nanopartículas de Pt de maior tamanho resultam em catalisadores com menor área ativa.

6.3 Atividade dos catalisadores para a RRO e REO

As atividades dos catalisadores bifuncionais para a RRO foram investigadas através de curvas de polarização (Fig. 6.2d) e diagramas de Tafel (gráfico inserido Fig. 6.2d). Menores valores de sobrepotencial, denotando uma maior atividade catalítica, são observados com o aumento do teor de Pt nos materiais estudados. Os valores de densidade de corrente para a RRO, no potencial de 0,85 V, normalizadas pela área geométrica de eletrodo (*j*), área ativa de Pt (*j*_{SA}), e massa de Pt (*j*_m) são apresentados na Tabela 6.2. O material Pt/IrO_x 1:1 exibe um valor de densidade de corrente (*j*) de 1,4 mA cm⁻², representando um aumento de 3,5 vezes em comparação ao catalisador Pt/IrO_x 1:9, e 1,4 vezes comparado à composição 3:7. Contudo, a atividade para a RRO do catalisador Pt/IrO_x 1:1 é cerca de 45% menor que aquela apresentada pela Pt *black*. Com relação aos valores de atividade mássica (*j*_m), uma tendência oposta pode ser vista (1:9 > 3:7 > 1:1 > Pt *black*), como retratado na Tabela

Tabela 6.2 – Área eletroquimicamente ativa de Pt (A_{ECSA}) e densidades de corrente para as RRO e REO em 0,85 V e 1,55 V respectivamente. Estas são representadas pelas corrente normalizadas pela área geométrica de eletrodo (j), pela A_{ECSA} (j_{SA}) e pela massa de metal (j_{m}).

	$A_{\text{ECSA}} / \text{m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$	RRO 0,85 V			REO 1,55 V	
		$j / \text{mA cm}^{-2}$	$j_{\text{SA}} / \mu\text{A cm}_{\text{Pt}}^{-2}$	$j_{\text{m}} / \text{mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$	$j / \text{mA cm}^{-2}$	$j_{\text{m}} / \text{mA mg}_{\text{Ir}}^{-1}$
IrO_x	-	-	-	-	30,3	79,7
Pt/IrO_x 1:9	20,4	0,4	49,3	10,1	20,2	58,9
Pt/IrO_x 3:7	9,5	1,0	92,2	8,8	15,6	58,5
Pt/IrO_x 1:1	11,0	1,4	68,0	7,5	11,4	61,3
Pt black	7,7	2,5	85,4	6,6	-	-

6.2. Aqui, a atividade j_{m} obtida para o material Pt/IrO_x 1:9 é de 10,1 mA mg_{Pt}⁻¹, representando um aumento de 35% e 50% em comparação aos catalisadores Pt/IrO_x 1:1 e Pt *black*, respectivamente.

As atividades específicas para a RRO (j_{SA}) dos catalisadores bifuncionais também foram estimadas e são apresentadas na Tabela 6.2. Os materiais Pt/IrO_x 1:9 (49,3 μA cm⁻²) e 1:1 (68,0 μA cm⁻²) apresentam performances inferiores comparadas à do catalisador Pt *black* (85,4 μA cm⁻²), enquanto uma maior atividade é obtida para Pt/IrO_x 3:7 (92,2 μA cm⁻²). Estes resultados sugerem que a presença do IrO_x influencia na atividade da Pt para a RRO nos catalisadores bifuncionais.

A razão Pt:Ir de 1:1 é a composição mais comum para catalisadores bifuncionais reportados na literatura, tornando possível a comparação da atividade catalítica aqui obtida com os dados de outros trabalhos. A atividade mássica do catalisador Pt/IrO_x 1:1 (7,5 mA mg_{Pt}⁻¹) é aproximadamente metade daquelas reportadas por Kong *et al.* para diferentes materiais Pt/IrO_x,^{50,128} o que pode ser atribuído ao maior tamanho das nanopartículas de Pt no catalisador sintetizado neste trabalho.

A Figura 6.2d também contém as curvas de polarização para a REO dos catalisadores Pt/IrO_x. As densidades de corrente para a REO em 1,55 V obtidas para os catalisadores estudados são apresentadas na Tabela 6.2. As densidades de corrente normalizadas pela área geométrica do eletrodo (j) aumentam na ordem 1:1 < 3:7 < 1:9 < IrO_x, refletindo o teor de irídio nos materiais investigados. Com relação às atividades mássicas (j_{m}), os catalisadores bifuncionais apresentam densidade de corrente de, aproximadamente, 60 mA mg_{Ir}⁻¹, ou seja, menor que a atividade obtida

para o IrO_x puro (79,7 mA mgIr⁻¹). Esta diferença pode ser atribuída a algum bloqueio dos sítios ativos do IrO_x pela deposição da Pt durante a síntese dos catalisadores bifuncionais. A independência dos valores de j_m com relação à carga de Ir nos materiais implica em tamanho/utilização semelhantes das partículas de IrO_x no catalisadores bifuncionais.

Kong *et al.* reportaram uma atividade mássica próxima a 30 mA mgIr⁻¹ para catalisadores Pt/IrO_x.^{50,128} As densidade de corrente duas vezes maiores obtidas aqui podem ser atribuídas a um menor tamanho de partícula, bem como ao menor grau de cristalinidade do suporte IrO_x.

6.4 Estabilidade dos catalisadores Pt/IrO_x

A estabilidade dos catalisadores bifuncionais estudados foi avaliada empregando 1000 ciclos de voltametria de onda quadrada entre 0,6 e 1,6 V, enquanto a diminuição da área ativa de Pt (A_{ECSA}), e as atividades para a redução (j_{RRO}) e a evolução (j_{REO}) de oxigênio foram monitoradas. Os resultados de estabilidade são apresentados na Fig. 6.3. Com respeito à área ativa de Pt após o teste de envelhecimento, reduções nos valores de A_{ECSA} de 75%, 70% e 50% são observadas para as composições Pt/IrO_x 1:9, 3:7 e 1:1, respectivamente. Uma tendência similar é obtida para a atividade dos catalisadores frente à RRO. Em 0,85 V, o material Pt/IrO_x 1:9 deixa de ser ativo para a redução de oxigênio após o protocolo de envelhecimento, enquanto para os materiais Pt/IrO_x 3:7 e 1:1, as correntes para a RRO diminui em 50% e 40%, respectivamente.

Os resultados de estabilidade eletroquímica mostram que a deterioração da A_{ECSA} e da atividade para a RRO dos materiais Pt/IrO_x depende do teor de Pt nos catalisadores, sendo a degradação mais significativa para catalisadores bifuncionais com menor quantidade de Pt. Tal tendência também foi observada para catalisadores Pt/IrO₂ ciclados entre 0,1 – 1,6 V,⁸⁹ como discutido no Capítulo 4, implicando que um maior teor de Pt nos catalisadores bifuncionais é necessário para manter um área eletroquimicamente ativa de Pt satisfatória e, conseqüentemente, a atividade para a RRO durante o modo de operação de célula a combustível em URFCs.

Com relação à estabilidade para a REO, após o protocolo de envelhecimento os catalisadores de diferentes composições exibem um decréscimo porcentual similar nos valores de j_{REO} em 1,55 V. A diminuição nos valores de densidade de corrente pa-

Figura 6.3 – Diminuição da área ativa de Pt (A_{ECSA}), e das atividades para a RRO (j_{RRO}) e REO (j_{REO}) para os catalisadores Pt/IrO_x após 1000 ciclos de onda quadrada entre 0,6 e 1,6 V. Os resultados são a média de três medidas independentes. Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.*¹³⁸

ra os materiais Pt/IrO_x 1:9, 3:7 e 1:1 é de 50%, 55% e 53%, respectivamente. Esta taxa de degradação relativamente alta pode ser atribuída à baixa estabilidade do óxido de irídio amorfo durante a REO,^{59,116,135} como discutido nos Capítulos 3 e 5.

6.5 Avaliação da dissolução eletroquímica dos catalisadores

Os perfis de dissolução dos catalisadores Pt/IrO_x durante os pulsos de potencial entre 0,6 e 1,6 V são apresentados na Fig. 6.4. Para platina, dois processos de dissolução podem ser distinguidos: uma dissolução anódica menos intensa durante o pulso de 1,6 V, seguida de uma dissolução catódica mais intensa durante o pulso de potencial redutor a 0,6 V. O perfil transiente de dissolução de Pt foi reportado para di-

Figura 6.4 – Perfis de dissolução de (a) Pt e (b) Ir dos catalisadores Pt/IrO_x de diferentes composições. As dissoluções de Pt e Ir foram avaliadas através de saltos de potencial entre 0,6 e 1,6 V, com pulsos de 180 s, em solução 0,1 M de H₂SO₄.

Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.*¹³⁸

ferentes materiais, e surge da formação/redução de espécies Pt-O.^{130,145} A intensidade dos picos de dissolução anódicos ($\sim 0,05 \mu\text{g L}^{-1}$) e catódicos ($\sim 0,15 \mu\text{g L}^{-1}$) são aproximadamente iguais para os catalisadores Pt/IrO_x, independentemente do teor de Pt presente nos materiais. Para os pulsos de potencial subsequentes, a dissolução de Pt permanece praticamente constante.

Um processo transiente também é observado para a dissolução de Ir (Fig. 6.4b), estando em linha com resultados reportados na literatura.^{38,131,133} Diferentemente da Pt, a dissolução anódica de irídio em 1,6 V é o processo dominante, sendo este explicado assumindo-se a existência de intermediários em comum entre a reação de evolução de oxigênio e o processo de dissolução.^{131,132} Pode-se também notar a diminuição dos sinais de dissolução de Ir no segundo e terceiro pulsos anódicos. Isto pode ser resultado do bloqueio dos sítios ativos de Ir por bolhas de O₂ e, em alguma extensão, à conversão de IrO_x em IrO₂.¹³⁴

As quantidades de Pt e Ir dissolvidas podem ser obtidas através da integração dos picos de dissolução da Fig. 6.4. Considerando que um ciclo é composto por um pulso anódico (1,6 V), seguido por um pulso catódico (0,6 V), as quantidades médias

Figura 6.5 – (a) Quantidades médias de Pt e Ir dissolvidas obtidas através da integração dos perfis de dissolução. (b) Quantidade dissolvida de Pt e Ir normalizada pelas cargas iniciais dos metais. Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.*¹³⁸

dissolvidas por ciclo são calculadas e apresentadas na Fig. 6.5a. O teor de Pt dissolvido é de aproximadamente 40 pg ciclo^{-1} para todos os materiais Pt/IrO_x. Similarmente a resultados *in-situ* e *ex-situ* para catalisadores Pt/C,^{146,147} a dissolução de platina mostra-se independente da carga do metal nos catalisadores bifuncionais, o que é explicado em termos de um transporte de massa limitado das espécies dissolvidas da camada catalítica porosa para o eletrólito.

Com relação à dissolução de Ir, as quantidades dissolvidas calculadas são ~150 pg ciclo^{-1} , 139 pg ciclo^{-1} , e 130 pg ciclo^{-1} para os materiais Pt/IrO_x 1:9, 3:7 e 1:1, respectivamente. Apesar da redução na taxa de dissolução de Ir, esta não é proporcional à redução no teor de irídio nos catalisadores. Portanto, análogo à dissolução de Pt, algum efeito de transferência de massa também deve estar envolvido.

Para o protocolo de envelhecimento envolvendo pulsos de potencial, portanto, é a dissolução de Ir que representa o maior desafio para a estabilidade dos catalisadores bifuncionais. Uma tendência oposta foi obtida para catalisadores Pt/IrO_x e Pt/IrO₂ ciclados entre 0,6 – 1,6 V (Capítulo 5).¹¹⁵ Esta discrepância pode ser explicada observando de perto as diferenças entre um ciclo de onda triangular e um pulso de onda quadrada utilizados nos diferentes protocolos de envelhecimento. Durante voltametrias cíclicas, a dissolução transiente da Pt aumenta com a velocidade de varredura e número de ciclos.¹³⁰ Por outro lado, durante os pulsos, o eletrodo de

trabalho é mantido em um potencial oxidativo ou redutivo, resultando em uma superfície de Pt passivada ou imune. Isto explica o menor teor de Pt dissolvida durante o protocolo de pulsos de potencial.

O irídio por sua vez apresenta um comportamento distinto. Devido à lenta cinética da redução do óxido e grande sobrepotencial,¹³³ a extensão da dissolução transiente de Ir durante um voltamograma cíclico é relativamente baixa. Durante pulsos prolongados, contudo, a dissolução transiente catódica aumenta, uma vez que há tempo suficiente para os óxidos de Ir serem reduzidos. Ademais, a formação contínua de intermediários em comum da REO/dissolução em 1,6 V, faz com que haja um aumento da quantidade total de Ir dissolvido.^{127,132}

Na Figura 6.5b são mostradas as quantidades dissolvidas de Pt e Ir normalizadas pela carga inicial dos metais. Pode-se notar que uma maior dissolução de Pt é observada para o material Pt/IrO_x 1:9 (0,0012 g ciclo⁻¹ g_{Pt}⁻¹), que é 3,5 vezes maior que aquela para o catalisador Pt/IrO_x 3:7, e 6 vezes maior quando comparado ao valor obtido para a composição 1:1. Por outro lado, a dissolução de Ir aumenta levemente do material Pt/IrO_x 1:9 (0,0005 g ciclo⁻¹ g_{Ir}⁻¹) para a composição 1:1 (0,0007 g ciclo⁻¹ g_{Ir}⁻¹).

Considerando a quantidade médias de Pt mostradas na Fig. 6.5, estima-se que a porcentagem de platina dissolvida por ciclos (um pulso em 1,6 V seguido por um pulso em 0,6 V) para os materiais Pt/IrO_x 1:9, 3:7 e 1:1 é de 0,13%, 0,04% e 0,02%, respectivamente. Para irídio, a porcentagem dissolvida por ciclo é ~0,06% para todos os materiais investigados. Portanto, para catalisadores com menor teor de Ir, a dissolução de Ir pode ser considerada como a principal causa da perda de desempenho observada para os catalisadores. Deve-se notar, no entanto, que diferentemente da dissolução de platina que parece ser similar em meio aquoso e em PEMFCs,^{129,147} a dissolução de Ir em eletrolisadores de água é significativamente menor que aquela observada em meio aquoso.¹²⁷

6.6 Análises por microscopia eletrônica de transmissão de localização idêntica (IL-TEM)

Embora pequena, a quantidade dissolvida de metais nobres pode se tornar um grande problema durante a operação de longo prazo das URFCs. Além disso, a dissolução é um processo primário de degradação que pode desencadear processos

secundários, como coalescência/aglomeração de partículas, desprendimento, e Ostwald *ripening*, que também contribuem para a perda de eficiência dos catalisadores.¹⁴⁸ Uma investigação adicional dos processos de degradação que causam a instabilidade dos catalisadores bifuncionais Pt/IrO_x foi realizada através da técnica de IL-TEM. As micrografias de transmissão antes e depois do protocolo de envelhecimento são apresentadas na Figura 6.6.

As micrografias de transmissão mostram processos de degradação semelhantes para todas as composições dos materiais Pt/IrO_x, que são, além da dissolução, principalmente aglomeração e crescimento das partículas devido aos processos de coalescência/redeposição. A degradação observada ajuda a explicar a grande diminuição da área ativa dos catalisadores e, conseqüentemente, a perda da atividade catalítica para a RRO e REO, como mostrado na Fig. 6.3.

Para catalisadores Pt/C submetidos a testes de envelhecimento que simulam a operação de PEMFCs, a análise de IL-TEM foi utilizada para identificar mudanças lo-

Figura 6.6 – Micrografias de IL-TEM dos catalisadores Pt/IrO_x (a, c, e) antes e (b, d, f) depois do protocolo de envelhecimento consistindo de 1000 ciclos de onda quadrada entre 0,6 e 1,6 V. Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.*¹³⁸

cais em partículas e no suporte. Por outro lado, o protocolo de pulsos de potencial utilizado na investigação dos catalisadores bifuncionais Pt/IrO_x, que simula a operação de uma URFC, causa a completa destruição da nanoestrutura dos materiais, fazendo com que não seja possível a distinção dos mecanismos de degradação para partículas individuais nos catalisadores. Estes resultados sugerem que novas estratégias são necessárias com o intuito de mitigar a degradação dos catalisadores Pt/IrO_x, e assim estes possam ser utilizados em eletrodo de oxigênio de URFCs.

6.7 Conclusões parciais

A atividade e estabilidade de catalisadores Pt/IrO_x com diferentes proporções de Pt e Ir foi investigada. A atividade dos catalisadores para a RRO e para a REO aumenta para materiais com maior teor de Pt e Ir, respectivamente. A estabilidade dos catalisadores foi investigada utilizando um protocolo de pulsos de potencial, onde foi mostrado que uma maior quantidade de platina é necessária para manter um atividade satisfatória para a RRO. Os processos de degradação nos catalisadores bifuncionais foi monitorada combinando as análises de SFC-ICP-MS e IL-TEM. Com relação à dissolução dos catalisadores, a dissolução de Ir é mais significativa que a de Pt. Especialmente crítico é grande degradação causada pela aglomeração/coalescência das partículas do materiais bifuncionais. A mitigação dos processos de degradação é, portanto, chave para a otimização dos catalisadores Pt/IrO_x a serem utilizados em URFCs.

Capítulo 7

Conclusões

Neste trabalho foram investigados catalisadores bifuncionais à base de platina e óxido de irídio para utilização em células a combustível regenerativa unitizada (URFC), tendo como enfoque a atividade e estabilidade desses materiais. Inicialmente foram investigados catalisadores IrO_2 obtidos em diferentes temperaturas. A atividade e estabilidade desses materiais podem ser moduladas através da modificação do grau de cristalinidade do óxido, onde o óxido amorfo (IrO_x) mostra-se mais ativo, mas menos estável em comparação ao óxido cristalino (IrO_2) obtido em temperaturas a partir de 400 °C.

Catalisadores bifuncionais foram sintetizados pela deposição de nanopartículas de Pt sobre IrO_x e IrO_2 . Enquanto o catalisador Pt/IrO_2 mostra-se mais ativo para a reação de redução de O_2 (RRO), o material Pt/IrO_x apresenta melhor atividade para a evolução de O_2 (REO). A estabilidade desses materiais foi avaliada através de diferentes protocolos de envelhecimento, envolvendo ciclagem e pulsos de potencial. Uma significativa redução da área ativa dos catalisadores bifuncionais, que resulta na perda de atividade catalítica, é observada quando o envelhecimento engloba as faixas de potencial da RRO e REO. Nessa condição, torna-se necessário um maior teor de Pt no catalisador bifuncional para manutenção de uma atividade satisfatória para a RRO.

Os fenômenos envolvidos na degradação dos catalisadores Pt/IrO_x e Pt/IrO_2 foram avaliados. Mostrou-se que a dissolução eletroquímica de Pt e Ir desempenha um papel chave para a estabilidade dos catalisadores bifuncionais, uma vez que desencadeia outros processos como a aglomeração e coalescência da partículas, resultando na perda da nanoestrutura dos materiais e, conseqüentemente, na redução da performance catalítica. Os resultados obtidos aqui sugerem que novas estratégias para a mitigação da degradação dos catalisadores bifuncionais Pt/IrO_x e Pt/IrO_2 são necessárias para que as URFCs possam ser plenamente utilizadas.

Referências bibliográficas

- 1 - BALL, M.; WEEDA, M. The hydrogen economy–Vision or reality? 1. **International Journal of Hydrogen Energy**, 40, n. 25, p. 7903-7919, 2015.
- 2 - NIKOLAIDIS, P.; POULLIKKAS, A. A comparative overview of hydrogen production processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 67, n. p. 597-611, 2017.
- 3 - DICKS, A.L. Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow. **Journal of Power Sources**, 61, n. 1, p. 113-124, 1996.
- 4 - PIVOVAR, B.; RUSTAGI, N.; SATYAPAL, S. Hydrogen at Scale (H₂@ Scale): Key to a Clean, Economic, and Sustainable Energy System. **The Electrochemical Society Interface**, 27, n. 1, p. 47-52, 2018.
- 5 - PAUL, B.; ANDREWS, J. PEM unitised reversible/regenerative hydrogen fuel cell systems: State of the art and technical challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 79, n. p. 585-599, 2017.
- 6 - PETTERSSON, J.; RAMSEY, B.; HARRISON, D. A review of the latest developments in electrodes for unitised regenerative polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Power Sources**, 157, n. 1, p. 28-34, 2006.
- 7 - WANG, Y.; LEUNG, D.Y.C.; XUAN, J.; WANG, H. A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part-A: Unitized regenerative proton exchange membrane fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 65, n. p. 961-977, 2016.
- 8 - WANG, Y.; LEUNG, D.Y.C.; XUAN, J.; WANG, H. A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part B: Unitized regenerative alkaline fuel cell, solid oxide fuel cell, and microfluidic fuel cell. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 75, n. p. 775-795, 2017.
- 9 - IOROI, T.; OKU, T.; YASUDA, K.; KUMAGAI, N.; MIYAZAKI, Y. Influence of PTFE coating on gas diffusion backing for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Power Sources**, 124, n. 2, p. 385-389, 2003.
- 10 - OMRANI, R.; SHABANI, B. Review of gas diffusion layer for proton exchange membrane-based technologies with a focus on unitised regenerative fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, 44, n. 7, p. 3834-3860, 2019.
- 11 - SADHASIVAM, T.; DHANABALAN, K.; ROH, S.-H.; KIM, T.-H.; PARK, K.-W.; JUNG, S.; KURKURI, M.D.; JUNG, H.-Y. A comprehensive review on unitized regenerative fuel cells: crucial challenges and developments. **international journal of hydrogen energy**, 42, n. 7, p. 4415-4433, 2017.
- 12 - PARK, S.; SHAO, Y.; LIU, J.; WANG, Y. Oxygen electrocatalysts for water electrolyzers and reversible fuel cells: status and perspective. **Energy & Environmental Science**, 5, n. 11, p. 9331-9344, 2012.
- 13 - GABBASA, M.; SOPIAN, K.; FUDHOLI, A.; ASIM, N. A review of unitized regenerative fuel cell stack: Material, design and research achievements. **International Journal of Hydrogen Energy**, 39, n. 31, p. 17765-17778, 2014.
- 14 - SHENG, W.; GASTEIGER, H.A.; SHAO-HORN, Y. Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Platinum: Acid vs Alkaline Electrolytes. **Journal of The Electrochemical Society**, 157, n. 11, p. B1529-B1536, 2010.
- 15 - NØRSKOV, J.K.; ROSSMEISL, J.; LOGADOTTIR, A.; LINDQVIST, L.; KITCHIN, J.R.; BLIGAARD, T.; JÓNSSON, H. Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction

at a Fuel-Cell Cathode. **The Journal of Physical Chemistry B**, 108, n. 46, p. 17886-17892, 2004.

16 - MAN, I.C.; SU, H.-Y.; CALLE-VALLEJO, F.; HANSEN, H.A.; MARTÍNEZ, J.I.; INOGLU, N.G.; KITCHIN, J.; JARAMILLO, T.F.; NØRSKOV, J.K.; ROSSMEISL, J. Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces.

ChemCatChem, 3, n. 7, p. 1159-1165, 2011.

17 - GÓMEZ-MARÍN, A.; FELIU, J.; EDSON, T. Reaction Mechanism for Oxygen Reduction on Platinum: Existence of a Fast Initial Chemical Step and a Soluble Species Different from H₂O₂. **ACS Catalysis**, 8, n. 9, p. 7931-7943, 2018.

18 - JIAO, Y.; ZHENG, Y.; JARONIEC, M.; QIAO, S.Z. Design of electrocatalysts for oxygen- and hydrogen-involving energy conversion reactions. **Chemical Society Reviews**, 44, n. 8, p. 2060-2086, 2015.

19 - GÓMEZ-MARÍN, A.M.; RIZO, R.; FELIU, J.M. Oxygen reduction reaction at Pt single crystals: a critical overview. **Catalysis Science & Technology**, 4, n. 6, p. 1685-1698, 2014.

20 - STACY, J.; REGMI, Y.N.; LEONARD, B.; FAN, M. The recent progress and future of oxygen reduction reaction catalysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 69, n. p. 401-414, 2017.

21 - GREELEY, J.; STEPHENS, I.E.L.; BONDARENKO, A.S.; JOHANSSON, T.P.; HANSEN, H.A.; JARAMILLO, T.F.; ROSSMEISL, J.; CHORKENDORFF, I.; NØRSKOV, J.K. Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts. **Nature Chemistry**, 1, n. p. 552, 2009.

22 - HU, Y.; ZHANG, H.; WU, P.; ZHANG, H.; ZHOU, B.; CAI, C. Bimetallic Pt–Au nanocatalysts electrochemically deposited on graphene and their electrocatalytic characteristics towards oxygen reduction and methanol oxidation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 13, n. 9, p. 4083-4094, 2011.

23 - HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, P.; ROJAS, S.; OCÓN, P.; GÓMEZ DE LA FUENTE, J.L.; SAN FABIÁN, J.; SANZA, J.; PEÑA, M.A.; GARCÍA-GARCÍA, F.J.; TERREROS, P.; FIERRO, J.L.G. Influence of the Preparation Route of Bimetallic Pt–Au Nanoparticle Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. **The Journal of Physical Chemistry C**, 111, n. 7, p. 2913-2923, 2007.

24 - FU, G.; WU, K.; LIN, J.; TANG, Y.; CHEN, Y.; ZHOU, Y.; LU, T. One-Pot Water-Based Synthesis of Pt–Pd Alloy Nanoflowers and Their Superior Electrocatalytic Activity for the Oxygen Reduction Reaction and Remarkable Methanol-Tolerant Ability in Acid Media. **The Journal of Physical Chemistry C**, 117, n. 19, p. 9826-9834, 2013.

25 - LI, H.; SUN, G.; LI, N.; SUN, S.; SU, D.; XIN, Q. Design and Preparation of Highly Active Pt–Pd/C Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction. **The Journal of Physical Chemistry C**, 111, n. 15, p. 5605-5617, 2007.

26 - IOROI, T.; YASUDA, K. Platinum-Iridium Alloys as Oxygen Reduction Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells. **Journal of The Electrochemical Society**, 152, n. 10, p. A1917-A1924, 2005.

27 - HWANG, S.J.; YOO, S.J.; JEON, T.-Y.; LEE, K.-S.; LIM, T.-H.; SUNG, Y.-E.; KIM, S.-K. Facile synthesis of highly active and stable Pt–Ir/C electrocatalysts for oxygen reduction and liquid fuel oxidation reaction. **Chemical Communications**, 46, n. 44, p. 8401-8403, 2010.

28 - PAULUS, U.A.; WOKAUN, A.; SCHERER, G.G.; SCHMIDT, T.J.; STAMENKOVIC, V.; RADMILOVIC, V.; MARKOVIC, N.M.; ROSS, P.N. Oxygen

- Reduction on Carbon-Supported Pt–Ni and Pt–Co Alloy Catalysts. **The Journal of Physical Chemistry B**, 106, n. 16, p. 4181-4191, 2002.
- 29 - CUI, C.; GAN, L.; LI, H.-H.; YU, S.-H.; HEGGEN, M.; STRASSER, P. Octahedral PtNi Nanoparticle Catalysts: Exceptional Oxygen Reduction Activity by Tuning the Alloy Particle Surface Composition. **Nano Letters**, 12, n. 11, p. 5885-5889, 2012.
- 30 - TODA, T.; IGARASHI, H.; WATANABE, M. Enhancement of the electrocatalytic O₂ reduction on Pt–Fe alloys. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 460, n. 1, p. 258-262, 1999.
- 31 - CHUNG, D.Y.; JUN, S.W.; YOON, G.; KWON, S.G.; SHIN, D.Y.; SEO, P.; YOO, J.M.; SHIN, H.; CHUNG, Y.-H.; KIM, H.; MUN, B.S.; LEE, K.-S.; LEE, N.-S.; YOO, S.J.; LIM, D.-H.; KANG, K.; SUNG, Y.-E.; HYEON, T. Highly Durable and Active PtFe Nanocatalyst for Electrochemical Oxygen Reduction Reaction. **Journal of the American Chemical Society**, 137, n. 49, p. 15478-15485, 2015.
- 32 - BEARD, B.C.; ROSS, P.N. The Structure and Activity of Pt-Co Alloys as Oxygen Reduction Electrocatalysts. **Journal of The Electrochemical Society**, 137, n. 11, p. 3368-3374, 1990.
- 33 - OEZASLAN, M.; HASCHE, F.; STRASSER, P. Pt-based core–shell catalyst architectures for oxygen fuel cell electrodes. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, 4, n. 19, p. 3273-3291, 2013.
- 34 - WANG, Y.-J.; ZHAO, N.; FANG, B.; LI, H.; BI, X.T.; WANG, H. Carbon-Supported Pt-Based Alloy Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Particle Size, Shape, and Composition Manipulation and Their Impact to Activity. **Chemical Reviews**, 115, n. 9, p. 3433-3467, 2015.
- 35 - RACITI, D.; LIU, Z.; CHI, M.; WANG, C., *Recent Development of Platinum-Based Nanocatalysts for Oxygen Reduction Electrocatalysis*, in *Nanomaterials for Fuel Cell Catalysis*. 2016, Springer. p. 253-280.
- 36 - MAASS, S.; FINSTERWALDER, F.; FRANK, G.; HARTMANN, R.; MERTEN, C. Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes. **Journal of Power Sources**, 176, n. 2, p. 444-451, 2008.
- 37 - SUEN, N.-T.; HUNG, S.-F.; QUAN, Q.; ZHANG, N.; XU, Y.-J.; CHEN, H.M. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. **Chemical Society Reviews**, 46, n. 2, p. 337-365, 2017.
- 38 - CHEREVKO, S.; ZERADJANIN, A.R.; TOPALOV, A.A.; KULYK, N.; KATSOUNAROS, I.; MAYRHOFER, K.J. Dissolution of noble metals during oxygen evolution in acidic media. **ChemCatChem**, 6, n. 8, p. 2219-2223, 2014.
- 39 - DANILOVIC, N.; SUBBARAMAN, R.; CHANG, K.-C.; CHANG, S.H.; KANG, Y.J.; SNYDER, J.; PAULIKAS, A.P.; STRMCNIK, D.; KIM, Y.-T.; MYERS, D. Activity–stability trends for the oxygen evolution reaction on monometallic oxides in acidic environments. **The journal of physical chemistry letters**, 5, n. 14, p. 2474-2478, 2014.
- 40 - GOTTESFELD, S.; SRINIVASAN, S. Electrochemical and optical studies of thick oxide layers on iridium and their electrocatalytic activities for the oxygen evolution reaction. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 86, n. 1, p. 89-104, 1978.
- 41 - CHEREVKO, S.; GEIGER, S.; KASIAN, O.; KULYK, N.; GROTE, J.-P.; SAVAN, A.; SHRESTHA, B.R.; MERZLIKIN, S.; BREITBACH, B.; LUDWIG, A. Oxygen and hydrogen evolution reactions on Ru, RuO₂, Ir, and IrO₂ thin film electrodes in acidic

and alkaline electrolytes: A comparative study on activity and stability. **Catalysis Today**, 262, n. p. 170-180, 2016.

42 - ANTOLINI, E. Iridium as catalyst and cocatalyst for oxygen evolution/reduction in acidic polymer electrolyte membrane electrolyzers and fuel cells. **ACS Catalysis**, 4, n. 5, p. 1426-1440, 2014.

43 - REIER, T.; OEZASLAN, M.; STRASSER, P. Electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt catalysts: a comparative study of nanoparticles and bulk materials. **ACS Catalysis**, 2, n. 8, p. 1765-1772, 2012.

44 - SONG, S.; ZHANG, H.; MA, X.; SHAO, Z.; BAKER, R.T.; YI, B. Electrochemical investigation of electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in PEM water electrolyzers. **international journal of hydrogen energy**, 33, n. 19, p. 4955-4961, 2008.

45 - CHENG, J.; ZHANG, H.; CHEN, G.; ZHANG, Y. Study of $\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_2$ oxides as anodic electrocatalysts for solid polymer electrolyte water electrolysis.

Electrochimica Acta, 54, n. 26, p. 6250-6256, 2009.

46 - ZHIGANG, S.; BAOLIAN, Y.; MING, H. Bifunctional electrodes with a thin catalyst layer for unitized proton exchange membrane regenerative fuel cell. **Journal of power sources**, 79, n. 1, p. 82-85, 1999.

47 - IOROI, T.; KITAZAWA, N.; YASUDA, K.; YAMAMOTO, Y.; TAKENAKA, H. Iridium oxide/platinum electrocatalysts for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells. **Journal of the Electrochemical Society**, 147, n. 6, p. 2018-2022, 2000.

48 - YAO, W.; YANG, J.; WANG, J.; NULI, Y. Chemical deposition of platinum nanoparticles on iridium oxide for oxygen electrode of unitized regenerative fuel cell. **Electrochemistry Communications**, 9, n. 5, p. 1029-1034, 2007.

49 - IOROI, T.; KITAZAWA, N.; YASUDA, K.; YAMAMOTO, Y.; TAKENAKA, H. IrO_2 -deposited Pt electrocatalysts for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells. **Journal of applied electrochemistry**, 31, n. 11, p. 1179-1183, 2001.

50 - KONG, F.-D.; ZHANG, S.; YIN, G.-P.; LIU, J.; LING, A.-X. A Facile Route to Fabricate Effective Pt/ IrO_2 Bifunctional Catalyst for Unitized Regenerative Fuel Cell. **Catalysis Letters**, 144, n. 2, p. 242-247, 2014.

51 - KONG, F.-D.; ZHANG, S.; YIN, G.-P.; WANG, Z.-B.; DU, C.-Y.; CHEN, G.-Y.; ZHANG, N. Electrochemical studies of Pt/Ir- IrO_2 electrocatalyst as a bifunctional oxygen electrode. **International Journal of Hydrogen Energy**, 37, n. 1, p. 59-67, 2012.

52 - BESTAOUI, N.; PROUZET, E. A Chimie Douce Route to Pure Iridium Oxide. **Chemistry of Materials**, 9, n. 4, p. 1036-1041, 1997.

53 - RIETVELD, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of applied Crystallography**, 2, n. 2, p. 65-71, 1969.

54 - RAVEL, B.; NEWVILLE, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. **Journal of synchrotron radiation**, 12, n. 4, p. 537-541, 2005.

55 - ARDIZZONE, S.; FREGONARA, G.; TRASATTI, S. "Inner" and "outer" active surface of RuO_2 electrodes. **Electrochimica Acta**, 35, n. 1, p. 263-267, 1990.

56 - GEIGER, S.; KASIAN, O.; MINGERS, A.M.; MAYRHOFFER, K.J.J.; CHEREVKO, S. Stability limits of tin-based electrocatalyst supports. **Scientific Reports**, 7, n. 1, p. 4595, 2017.

- 57 - KASIAN, O.; GEIGER, S.; MAYRHOFER, K.J.J.; CHEREVKO, S. Electrochemical On-line ICP-MS in Electrocatalysis Research. **The Chemical Record**, 0, n. 0, p. 2018.
- 58 - ZHAO, Y.; HERNANDEZ-PAGAN, E.A.; VARGAS-BARBOSA, N.M.; DYSART, J.L.; MALLOUK, T.E. A high yield synthesis of ligand-free iridium oxide nanoparticles with high electrocatalytic activity. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, 2, n. 5, p. 402-406, 2011.
- 59 - DA SILVA, G.C.; PERINI, N.; TICIANELLI, E.A. Effect of temperature on the activities and stabilities of hydrothermally prepared IrO_x nanocatalyst layers for the oxygen evolution reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, 218, n. p. 287-297, 2017.
- 60 - ANANTHARAJ, S.; KARTHIK, P.; KUNDU, S. Self-assembled IrO₂ nanoparticles on a DNA scaffold with enhanced catalytic and oxygen evolution reaction (OER) activities. **Journal of Materials Chemistry A**, 3, n. 48, p. 24463-24478, 2015.
- 61 - ATANASOSKA, L.; ATANASOSKI, R.; TRASATTI, S. XPS and AES study of mixed layers of RuO₂ and IrO₂. **Vacuum**, 40, n. 1-2, p. 91-94, 1990.
- 62 - SHAO, Y.Q.; YI, Z.Y.; HE, C.; ZHU, J.Q.; TANG, D. Effects of Annealing Temperature on the Structure and Capacitive Performance of Nanoscale Ti/IrO₂-ZrO₂ Electrodes. **Journal of the American Ceramic Society**, 98, n. 5, p. 1485-1492, 2015.
- 63 - PEUCKERT, M. XPS study on thermally and electrochemically prepared oxidic adlayers on iridium. **Surface science**, 144, n. 2-3, p. 451-464, 1984.
- 64 - SANJINES, R.; ARUCHAMY, A.; LEVY, F. Thermal stability of sputtered iridium oxide films. **Journal of the Electrochemical Society**, 136, n. 6, p. 1740-1743, 1989.
- 65 - CONWAY, B.; MOZOTA, J. Surface and bulk processes at oxidized iridium electrodes—II. Conductivity-switched behaviour of thick oxide films. **Electrochimica Acta**, 28, n. 1, p. 9-16, 1983.
- 66 - OUATTARA, L.; FIERRO, S.; FREY, O.; KOUDELKA, M.; COMNINELLIS, C. Electrochemical comparison of IrO₂ prepared by anodic oxidation of pure iridium and IrO₂ prepared by thermal decomposition of H₂IrCl₆ precursor solution. **Journal of Applied Electrochemistry**, 39, n. 8, p. 1361-1367, 2009.
- 67 - BERNICKE, M.; ORTEL, E.; REIER, T.; BERGMANN, A.; FERREIRA DE ARAUJO, J.; STRASSER, P.; KRAEHNERT, R. Iridium Oxide Coatings with Templated Porosity as Highly Active Oxygen Evolution Catalysts: Structure-Activity Relationships. **ChemSusChem**, 8, n. 11, p. 1908-1915, 2015.
- 68 - ROZAIN, C.; MAYOUSSE, E.; GUILLET, N.; MILLET, P. Influence of iridium oxide loadings on the performance of PEM water electrolysis cells: Part I—Pure IrO₂-based anodes. **Applied Catalysis B: Environmental**, 182, n. p. 153-160, 2016.
- 69 - MINGUZZI, A.; LOCATELLI, C.; LUGARESI, O.; ACHILLI, E.; CAPPELLETTI, G.; SCAVINI, M.; CODURI, M.; MASALA, P.; SACCHI, B.; VERTOVA, A. Easy accommodation of different oxidation states in iridium oxide nanoparticles with different hydration degree as water oxidation electrocatalysts. **ACS Catalysis**, 5, n. 9, p. 5104-5115, 2015.
- 70 - CHOY, J.-H.; KIM, D.-K.; DEMAZEAU, G.; JUNG, D.-Y. LIII-edge XANES study on unusually high valent iridium in a perovskite lattice. **The Journal of Physical Chemistry**, 98, n. 25, p. 6258-6262, 1994.

- 71 - ABBOTT, D.F.; LEBEDEV, D.; WALTAR, K.; POVIA, M.; NACHTEGAAL, M.; FABBRI, E.; COPÉRET, C.; SCHMIDT, T.J. Iridium oxide for the oxygen evolution reaction: correlation between particle size, morphology, and the surface hydroxo layer from operando XAS. **Chemistry of Materials**, 28, n. 18, p. 6591-6604, 2016.
- 72 - SHUKLA, A.; RAMAN, R.; CHOUDHURY, N.; PRIOLKAR, K.; SARODE, P.; EMURA, S.; KUMASHIRO, R. Carbon-supported Pt–Fe alloy as a methanol-resistant oxygen-reduction catalyst for direct methanol fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 563, n. 2, p. 181-190, 2004.
- 73 - MCBREEN, J.; MUKERJEE, S. In Situ X-Ray Absorption Studies of a Pt-Ru Electrocatalyst. **Journal of the Electrochemical Society**, 142, n. 10, p. 3399-3404, 1995.
- 74 - MUKERJEE, S.; MCBREEN, J. Effect of particle size on the electrocatalysis by carbon-supported Pt electrocatalysts: an in situ XAS investigation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 448, n. 2, p. 163-171, 1998.
- 75 - HILLMAN, A.R.; SKOPEK, M.A.; GURMAN, S.J. X-Ray spectroscopy of electrochemically deposited iridium oxide films: detection of multiple sites through structural disorder. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 13, n. 12, p. 5252-5263, 2011.
- 76 - REIER, T.; WEIDINGER, I.; HILDEBRANDT, P.; KRAEHNERT, R.; STRASSER, P. Electrocatalytic oxygen evolution reaction on iridium oxide model film catalysts: influence of oxide type and catalyst substrate interactions. **Ecs Transactions**, 58, n. 2, p. 39-51, 2013.
- 77 - SLAVCHEVA, E.; RADEV, I.; BLIZNAKOV, S.; TOPALOV, G.; ANDREEV, P.; BUDEVSKI, E. Sputtered iridium oxide films as electrocatalysts for water splitting via PEM electrolysis. **Electrochimica Acta**, 52, n. 12, p. 3889-3894, 2007.
- 78 - FIERRO, S.; KAPAŁKA, A.; COMNINELLIS, C. Electrochemical comparison between IrO₂ prepared by thermal treatment of iridium metal and IrO₂ prepared by thermal decomposition of H₂IrCl₆ solution. **Electrochemistry communications**, 12, n. 1, p. 172-174, 2010.
- 79 - TUNOLD, R.; MARSHALL, A.T.; RASTEN, E.; TSYPKIN, M.; OWE, L.-E.; SUNDE, S. Materials for electrocatalysis of oxygen evolution process in PEM water electrolysis cells. **ECS Transactions**, 25, n. 23, p. 103-117, 2010.
- 80 - CRUZ, J.; BAGLIO, V.; SIRACUSANO, S.; ORNELAS, R.; ORTIZ-FRADE, L.; ARRIAGA, L.; ANTONUCCI, V.; ARICO, A. Nanosized IrO₂ electrocatalysts for oxygen evolution reaction in an SPE electrolyzer. **Journal of Nanoparticle Research**, 13, n. 4, p. 1639-1646, 2011.
- 81 - ROSSMEISL, J.; QU, Z.-W.; ZHU, H.; KROES, G.-J.; NØRSKOV, J.K. Electrolysis of water on oxide surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 607, n. 1-2, p. 83-89, 2007.
- 82 - LIANG, Y.; LI, Y.; WANG, H.; ZHOU, J.; WANG, J.; REGIER, T.; DAI, H. Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction. **Nature materials**, 10, n. 10, p. 780, 2011.
- 83 - EL-SAYED, H.A.; WEIß, A.; OLBRICH, L.F.; PUTRO, G.P.; GASTEIGER, H.A. OER Catalyst Stability Investigation Using RDE Technique: A Stability Measure or an Artifact? **Journal of The Electrochemical Society**, 166, n. 8, p. F458-F464, 2019.
- 84 - CHEREVKO, S.; REIER, T.; ZERADJANIN, A.R.; PAWOLEK, Z.; STRASSER, P.; MAYRHOFER, K.J. Stability of nanostructured iridium oxide electrocatalysts

during oxygen evolution reaction in acidic environment. **Electrochemistry**

Communications, 48, n. p. 81-85, 2014.

85 - DUBAU, L.; CASTANHEIRA, L.; BERTHOMÉ, G.; MAILLARD, F. An identical-location transmission electron microscopy study on the degradation of Pt/C nanoparticles under oxidizing, reducing and neutral atmosphere. **Electrochimica Acta**, 110, n. p. 273-281, 2013.

86 - NIKKUNI, F.R.; TICIANELLI, E.A.; DUBAU, L.; CHATENET, M. Identical-location transmission electron microscopy study of Pt/C and Pt-Co/C nanostructured electrocatalyst aging: effects of morphological and compositional changes on the oxygen reduction reaction activity. **Electrocatalysis**, 4, n. 2, p. 104-116, 2013.

87 - PEREZ-ALONSO, F.J.; ELKJÆR, C.F.; SHIM, S.S.; ABRAMS, B.L.; STEPHENS, I.E.; CHORKENDORFF, I. Identical locations transmission electron microscopy study of Pt/C electrocatalyst degradation during oxygen reduction reaction. **Journal of Power Sources**, 196, n. 15, p. 6085-6091, 2011.

88 - CHAVE, T.; NAVARRO, N.M.; NITSCHKE, S.; NIKITENKO, S.I. Mechanism of PtIV sonochemical reduction in formic acid media and pure water. **Chemistry–A European Journal**, 18, n. 13, p. 3879-3885, 2012.

89 - DA SILVA, G.C.; FERNANDES, M.R.; TICIANELLI, E.A. Activity and Stability of Pt/IrO₂ Bifunctional Materials as Catalysts for the Oxygen Evolution/Reduction Reactions. **ACS Catalysis**, 8, n. 3, p. 2081-2092, 2018.

90 - KONG, F.-D.; LIU, J.; LING, A.-X.; XU, Z.-Q.; WANG, H.-Y.; KONG, Q.-S. Preparation of IrO₂ nanoparticles with SBA-15 template and its supported Pt nanocomposite as bifunctional oxygen catalyst. **Journal of Power Sources**, 299, n. p. 170-175, 2015.

91 - KONG, F.-D.; LIU, J.; LING, A.-X.; XU, Z.-Q.; SHI, M.-J.; KONG, Q.-S.; WANG, H.-Y. Overlapping structure of platinum-iridium oxide layers and its electrocatalytic behavior on bifunctional oxygen electrode. **Catalysis Communications**, 90, n. p. 19-22, 2017.

92 - SINGH, R.; RAHUL, R.; NEERGAT, M. Stability issues in Pd-based catalysts: the role of surface Pt in improving the stability and oxygen reduction reaction (ORR) activity. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 15, n. 31, p. 13044-13051, 2013.

93 - NETHRAVATHI, C.; ANUMOL, E.; RAJAMATHI, M.; RAVISHANKAR, N. Highly dispersed ultrafine Pt and PtRu nanoparticles on graphene: formation mechanism and electrocatalytic activity. **Nanoscale**, 3, n. 2, p. 569-571, 2011.

94 - SUH, W.-K.; GANESAN, P.; SON, B.; KIM, H.; SHANMUGAM, S. Graphene supported Pt-Ni nanoparticles for oxygen reduction reaction in acidic electrolyte. **international journal of hydrogen energy**, 41, n. 30, p. 12983-12994, 2016.

95 - BIEGLER, T.; RAND, D.; WOODS, R. Limiting oxygen coverage on platinized platinum; relevance to determination of real platinum area by hydrogen adsorption. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 29, n. 2, p. 269-277, 1971.

96 - ALIA, S.M.; HURST, K.E.; KOCHA, S.S.; PIVOVAR, B.S. Mercury underpotential deposition to determine iridium and iridium oxide electrochemical surface areas. **Journal of The Electrochemical Society**, 163, n. 11, p. F3051-F3056, 2016.

97 - COLMATI JR, F.; LIZCANO-VALBUENA, W.H.; CAMARA, G.A.; TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. Carbon monoxide oxidation on Pt-Ru electrocatalysts supported on high surface area carbon. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 13, n. 4, p. 474-482, 2002.

98 - MUTHUSWAMY, N.; DE LA FUENTE, J.L.G.; OCHAL, P.; GIRI, R.; RAAEN, S.; SUNDE, S.; RØNNING, M.; CHEN, D. Towards a highly-efficient fuel-cell catalyst: optimization of Pt particle size, supports and surface-oxygen group concentration.

Physical Chemistry Chemical Physics, 15, n. 11, p. 3803-3813, 2013.

99 - GUERIN, S.; HAYDEN, B.E.; LEE, C.E.; MORMICHE, C.; OWEN, J.R.; RUSSELL, A.E.; THEOBALD, B.; THOMPSETT, D. Combinatorial electrochemical screening of fuel cell electrocatalysts. **Journal of combinatorial chemistry**, 6, n. 1, p. 149-158, 2004.

100 - MARKOVIĆ, N.; ROSS JR, P. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts. **Surface Science Reports**, 45, n. 4-6, p. 117-229, 2002.

101 - LEBEDEVA, N.; RODES, A.; FELIU, J.; KOPER, M.; VAN SANTEN, R. Role of crystalline defects in electrocatalysis: CO adsorption and oxidation on stepped platinum electrodes as studied by in situ infrared spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, 106, n. 38, p. 9863-9872, 2002.

102 - SILVA, M.F.; BATISTA, B.C.; BOSCHETO, E.; VARELA, H.; CAMARA, G.A. Electrooxidation of ethanol on Pt and PtRu surfaces investigated by ATR surface-enhanced infrared absorption spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 23, n. 5, p. 831-837, 2012.

103 - DINH, H.N.; REN, X.; GARZON, F.H.; ZELENAY, P.; GOTTESFELD, S. Electrocatalysis in direct methanol fuel cells: in-situ probing of PtRu anode catalyst surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 491, n. 1-2, p. 222-233, 2000.

104 - TAYLOR, S.; FABBRI, E.; LEVECQUE, P.; SCHMIDT, T.J.; CONRAD, O. The effect of platinum loading and surface morphology on oxygen reduction activity. **Electrocatalysis**, 7, n. 4, p. 287-296, 2016.

105 - MAYRHOFER, K.J.J.; STRMCNIK, D.; BLIZANAC, B.B.; STAMENKOVIC, V.; ARENZ, M.; MARKOVIC, N.M. Measurement of oxygen reduction activities via the rotating disc electrode method: From Pt model surfaces to carbon-supported high surface area catalysts. **Electrochimica Acta**, 53, n. 7, p. 3181-3188, 2008.

106 - NESSELBERGER, M.; ASHTON, S.; MEIER, J.C.; KATSOUNAROS, I.; MAYRHOFER, K.J.J.; ARENZ, M. The Particle Size Effect on the Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt Catalysts: Influence of Electrolyte and Relation to Single Crystal Models. **Journal of the American Chemical Society**, 133, n. 43, p. 17428-17433, 2011.

107 - PAULUS, U.; SCHMIDT, T.; GASTEIGER, H.; BEHM, R. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 495, n. 2, p. 134-145, 2001.

108 - OPEKAR, F.; BERAN, P. Rotating disk electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 69, n. 1, p. 1-105, 1976.

109 - PEREZ, J.; GONZALEZ, E.R.; TICIANELLI, E.A. Oxygen electrocatalysis on thin porous coating rotating platinum electrodes. **Electrochimica Acta**, 44, n. 8-9, p. 1329-1339, 1998.

110 - PARTHASARATHY, A.; SRINIVASAN, S.; APPLEBY, A.J.; MARTIN, C.R. Temperature dependence of the electrode kinetics of oxygen reduction at the platinum/Nafion® interface—a microelectrode investigation. **Journal of the Electrochemical Society**, 139, n. 9, p. 2530-2537, 1992.

111 - LEE, B.-S.; PARK, H.-Y.; CHO, M.K.; JUNG, J.W.; KIM, H.-J.; HENKENSMEIER, D.; YOO, S.J.; KIM, J.Y.; PARK, S.; LEE, K.-Y. Development of

porous Pt/IrO₂/carbon paper electrocatalysts with enhanced mass transport as oxygen electrodes in unitized regenerative fuel cells. **Electrochemistry Communications**, 64, n. p. 14-17, 2016.

112 - CRUZ, J.; BAGLIO, V.; SIRACUSANO, S.; ORNELAS, R.; ARRIAGA, L.;

ANTONUCCI, V.; ARICÒ, A. Nanosized Pt/IrO₂ electrocatalyst prepared by modified polyol method for application as dual function oxygen electrode in unitized regenerative fuel cells. **international journal of hydrogen energy**, 37, n. 7, p. 5508-5517, 2012.

113 - GUTSCHE, C.; MOELLER, C.J.; KNIPPER, M.; BORCHERT, H.; PARISI, J.; PLAGGENBORG, T. Synthesis, structure, and electrochemical stability of Ir-decorated RuO₂ nanoparticles and Pt nanorods as oxygen catalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, 120, n. 2, p. 1137-1146, 2016.

114 - ZANA, A.; SPEDER, J.; ROEFZAAD, M.; ALTMANN, L.; BÄUMER, M.; ARENZ, M. Probing degradation by IL-TEM: the influence of stress test conditions on the degradation mechanism. **Journal of The Electrochemical Society**, 160, n. 6, p. F608-F615, 2013.

115 - DA SILVA, G.C.; MAYRHOFFER, K.J.J.; TICIANELLI, E.A.; CHEREVKO, S. Dissolution Stability: The Major Challenge in the Regenerative Fuel Cells Bifunctional Catalysis. **Journal of The Electrochemical Society**, 165, n. 16, p. F1376-F1384, 2018.

116 - GEIGER, S.; KASIAN, O.; SHRESTHA, B.R.; MINGERS, A.M.; MAYRHOFFER, K.J.; CHEREVKO, S. Activity and stability of electrochemically and thermally treated iridium for the oxygen evolution reaction. **Journal of The Electrochemical Society**, 163, n. 11, p. F3132-F3138, 2016.

117 - MONDAL, S.; MALIK, S. Easy synthesis approach of Pt-nanoparticles on polyaniline surface: an efficient electro-catalyst for methanol oxidation reaction. **Journal of Power Sources**, 328, n. p. 271-279, 2016.

118 - KONG, F.-D.; ZHANG, S.; YIN, G.-P.; ZHANG, N.; WANG, Z.-B.; DU, C.-Y. Preparation of Pt/Ir_x (IrO₂) 10- x bifunctional oxygen catalyst for unitized regenerative fuel cell. **Journal of Power Sources**, 210, n. p. 321-326, 2012.

119 - MONTERO, M.A.; DE CHIALVO, M.R.G.; CHIALVO, A.C. Effects of the electrochemically grown hydrous oxide on the hydrogen electrode reaction on iridium electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 783, n. p. 106-111, 2016.

120 - GOTTESFELD, S. Faradaic processes at the IR/IR oxide electrode. **Journal of the Electrochemical Society**, 127, n. 9, p. 1922-1925, 1980.

121 - KÖTZ, E.; NEFF, H. Anodic iridium oxide films: an UPS study of emersed electrodes. **Surface Science**, 160, n. 2, p. 517-530, 1985.

122 - CIAPINA, E.G.; SANTOS, S.F.; GONZALEZ, E.R. Electrochemical CO stripping on nanosized Pt surfaces in acid media: A review on the issue of peak multiplicity. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 815, n. p. 47-60, 2018.

123 - LEE, Y.-W.; HWANG, E.-T.; KWAK, D.-H.; PARK, K.-W. Preparation and characterization of PtIr alloy dendritic nanostructures with superior electrochemical activity and stability in oxygen reduction and ethanol oxidation reactions. **Catalysis Science & Technology**, 6, n. 2, p. 569-576, 2016.

124 - SCHMIES, H.; BERGMANN, A.; DRNEC, J.; WANG, G.; TESCHNER, D.; KÜHL, S.; SANDBECK, D.J.; CHEREVKO, S.; GOCYLA, M.; SHVIRO, M. Unravelling Degradation Pathways of Oxide-Supported Pt Fuel Cell Nanocatalysts

- under In Situ Operating Conditions. **Advanced Energy Materials**, 8, n. 4, p. 1701663, 2018.
- 125 - VUKOVIĆ, M. Oxygen evolution reaction on thermally treated iridium oxide films. **Journal of applied electrochemistry**, 17, n. 4, p. 737-745, 1987.
- 126 - PFEIFER, V.; JONES, T.E.; VELASCO VÉLEZ, J.J.; MASSUÉ, C.; ARRIGO, R.; TESCHNER, D.; GIRGSDIES, F.; SCHERZER, M.; GREINER, M.T.; ALLAN, J. The electronic structure of iridium and its oxides. **Surface and Interface Analysis**, 48, n. 5, p. 261-273, 2016.
- 127 - GEIGER, S.; KASIAN, O.; LEDENDECKER, M.; PIZZUTILO, E.; MINGERS, A.M.; FU, W.T.; DIAZ-MORALES, O.; LI, Z.; OELLERS, T.; FRUCHTER, L. The stability number as a metric for electrocatalyst stability benchmarking. **Nature Catalysis**, 1, n. 7, p. 508, 2018.
- 128 - KONG, F.-D.; ZHANG, S.; YIN, G.-P.; ZHANG, N.; WANG, Z.-B.; DU, C.-Y. Pt/porous-IrO₂ nanocomposite as promising electrocatalyst for unitized regenerative fuel cell. **Electrochemistry Communications**, 14, n. 1, p. 63-66, 2012.
- 129 - CHEREVKO, S.; KEELEY, G.P.; GEIGER, S.; ZERADJANIN, A.R.; HODNIK, N.; KULYK, N.; MAYRHOFER, K.J. Dissolution of platinum in the operational range of fuel cells. **ChemElectroChem**, 2, n. 10, p. 1471-1478, 2015.
- 130 - TOPALOV, A.A.; KATSOUNAROS, I.; AUINGER, M.; CHEREVKO, S.; MEIER, J.C.; KLEMM, S.O.; MAYRHOFER, K.J. Dissolution of platinum: limits for the deployment of electrochemical energy conversion? **Angewandte Chemie International Edition**, 51, n. 50, p. 12613-12615, 2012.
- 131 - CHEREVKO, S.; GEIGER, S.; KASIAN, O.; MINGERS, A.; MAYRHOFER, K.J. Oxygen evolution activity and stability of iridium in acidic media. Part 2.– Electrochemically grown hydrous iridium oxide. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 774, n. p. 102-110, 2016.
- 132 - KASIAN, O.; GROTE, J.P.; GEIGER, S.; CHEREVKO, S.; MAYRHOFER, K.J. The common intermediates of oxygen evolution and dissolution reactions during water electrolysis on iridium. **Angewandte Chemie International Edition**, 57, n. 9, p. 2488-2491, 2018.
- 133 - CHEREVKO, S.; GEIGER, S.; KASIAN, O.; MINGERS, A.; MAYRHOFER, K.J. Oxygen evolution activity and stability of iridium in acidic media. Part 1.–Metallic iridium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 773, n. p. 69-78, 2016.
- 134 - LI, T.; KASIAN, O.; CHEREVKO, S.; ZHANG, S.; GEIGER, S.; SCHEU, C.; FELFER, P.; RAABE, D.; GAULT, B.; MAYRHOFER, K.J.J. Atomic-scale insights into surface species of electrocatalysts in three dimensions. **Nature Catalysis**, 1, n. 4, p. 300, 2018.
- 135 - JOVANOVIĆ, P.; HODNIK, N.; RUIZ-ZEPEDA, F.; ARČON, I.; JOZINOVIĆ, B.; ZORKO, M.; BELE, M.; ŠALA, M.; ŠELIH, V.S.; HOČEVAR, S. Electrochemical dissolution of iridium and iridium oxide particles in acidic media: transmission electron microscopy, electrochemical flow cell coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry, and X-ray absorption spectroscopy study. **Journal of the American Chemical Society**, 139, n. 36, p. 12837-12846, 2017.
- 136 - PIZZUTILO, E.; GEIGER, S.; GROTE, J.-P.; MINGERS, A.; MAYRHOFER, K.J.J.; ARENZ, M.; CHEREVKO, S. On the need of improved accelerated degradation protocols (ADPs): examination of platinum dissolution and carbon corrosion in half-cell tests. **Journal of the electrochemical society**, 163, n. 14, p. F1510-F1514, 2016.

- 137 - MUKERJEE, S.; SRINIVASAN, S.; SORIAGA, M.P.; MCBREEN, J. Effect of preparation conditions of Pt alloys on their electronic, structural, and electrocatalytic activities for oxygen reduction-XRD, XAS, and electrochemical studies. **The journal of physical chemistry**, 99, n. 13, p. 4577-4589, 1995.
- 138 - DA SILVA, G.C.; MAYRHOFER, K.J.J.; TICIANELLI, E.A.; CHEREVKO, S. The degradation of Pt/IrO_x oxygen bifunctional catalysts. **Electrochimica Acta**, 308, n. p. 400-409, 2019.
- 139 - LIM, J.; PARK, D.; JEON, S.S.; ROH, C.W.; CHOI, J.; YOON, D.; PARK, M.; JUNG, H.; LEE, H. Ultrathin IrO₂ nanoneedles for electrochemical water oxidation. **Advanced Functional Materials**, 28, n. 4, p. 1704796, 2018.
- 140 - BESTAOUI, N.; DENIARD, P.; BREC, R. Structural study of a hollandite-type KxIrO₂. **Journal of Solid State Chemistry**, 118, n. 2, p. 372-377, 1995.
- 141 - LU, Z.-X.; SHI, Y.; YAN, C.-F.; GUO, C.-Q.; WANG, Z.-D. Investigation on IrO₂ supported on hydrogenated TiO₂ nanotube array as OER electro-catalyst for water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, 42, n. 6, p. 3572-3578, 2017.
- 142 - LONG, G.-F.; LI, X.-H.; WAN, K.; LIANG, Z.-X.; PIAO, J.-H.; TSIKARAS, P. Pt/CN-doped electrocatalysts: superior electrocatalytic activity for methanol oxidation reaction and mechanistic insight into interfacial enhancement. **Applied Catalysis B: Environmental**, 203, n. p. 541-548, 2017.
- 143 - EL SAWY, E.N.; BIRSS, V.I. Nano-porous iridium and iridium oxide thin films formed by high efficiency electrodeposition. **Journal of Materials Chemistry**, 19, n. 43, p. 8244-8252, 2009.
- 144 - ZHAO, S.; YU, H.; MARIC, R.; DANILOVIC, N.; CAPUANO, C.B.; AYERS, K.E.; MUSTAIN, W.E. Calculating the Electrochemically Active Surface Area of Iridium Oxide in Operating Proton Exchange Membrane Electrolyzers. **Journal of The Electrochemical Society**, 162, n. 12, p. F1292-F1298, 2015.
- 145 - TOPALOV, A.A.; CHEREVKO, S.; ZERADJANIN, A.R.; MEIER, J.C.; KATSOUNAROS, I.; MAYRHOFER, K.J. Towards a comprehensive understanding of platinum dissolution in acidic media. **Chemical Science**, 5, n. 2, p. 631-638, 2014.
- 146 - KEELEY, G.P.; CHEREVKO, S.; MAYRHOFER, K.J. The Stability Challenge on the Pathway to Low and Ultra-Low Platinum Loading for Oxygen Reduction in Fuel Cells. **ChemElectroChem**, 3, n. 1, p. 51-54, 2016.
- 147 - CHEREVKO, S. Stability and dissolution of electrocatalysts: Building the bridge between model and “real world” systems. **Current Opinion in Electrochemistry**, 8, n. p. 118-125, 2018.
- 148 - MEIER, J.C.; GALEANO, C.; KATSOUNAROS, I.; WITTE, J.; BONGARD, H.J.; TOPALOV, A.A.; BALDIZZONE, C.; MEZZAVILLA, S.; SCHÜTH, F.; MAYRHOFER, K.J. Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts. **Beilstein journal of nanotechnology**, 5, n. 1, p. 44-67, 2014.

Apêndice

Figura A1 – (a-c) Curvas de polarização para a RRO ao início e após 1000 ciclos de potencial entre 0,1 – 1,1 V. (d-f) Razão entre as correntes da RRO ($I_{RRO}/I_{Inicial,RRO}$), em 0,8 V, a cada 200 ciclos de envelhecimento. Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.*⁸⁹

Figura A2 – (a-c) Curvas de polarização para a REO ao início e após 1000 ciclos de potencial entre 0,1 – 1,1 V. (d-f) Razão entre as correntes da REO ($I_{REO}/I_{Inicial,REO}$), em 1,55 V, a cada 200 ciclos de envelhecimento. Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.*⁸⁹

Figura A3 – (a-c) Curvas de polarização para a RRO ao início e após 1000 ciclos de potencial entre 1,1 – 1,6 V. (d-f) Razão entre as correntes da RRO ($I_{RRO}/I_{Inicial,RRO}$), em 0,8 V, a cada 200 ciclos de envelhecimento. Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.*⁸⁹

Figura A4 – (a-c) Curvas de polarização para a REO ao início e após 1000 ciclos de potencial entre 1,1 – 1,6 V. (d-f) Razão entre as correntes da REO ($I_{REO}/I_{Inicial,REO}$), em 1,55 V, a cada 200 ciclos de envelhecimento. Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.*