

FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS  
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Cinthia Rodrigues Zanata Santos

**ATIVIDADE E ESTABILIDADE PROEMINENTES DE NANOPARTÍCULAS DE  
PtIrO<sub>x</sub> DECORADAS COM Rh PARA ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICEROL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação  
em Química da Universidade Federal da Grande  
Dourados para a obtenção do Título de Mestre em  
Química.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Adriana Evaristo de Carvalho.

Coorientador: Prof. Dr. Cauê Alves Martins.

Dourados  
2015

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).**

S237a	<p>Santos, Cinthia Rodrigues Zanata. Atividade e estabilidade proeminentes de nanopartículas de PtIrO<sub>x</sub> decoradas com Rh para eletro-oxidação de glicerol. / Cinthia Rodrigues Zanata Santos. – Dourados, MS : UFGD, 2015. 67f.</p> <p>Orientadora: Profa. Dra. Adriana Evaristo de Carvalho. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Grande Dourados.</p> <p>1. Células a combustível. 2. Eletro-oxidação de glicerol. 3. Estabilidade eletroquímica. I. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDD – 541.37</p>
-------	--

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central – UFGD.**

**©Todos os direitos reservados. Permitido a publicação parcial desde que citada a fonte.**

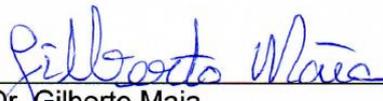


## Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: "Atividade e Estabilidade Proeminentes de Nanopartículas de PtIrOx Decoradas com Rh para Eletro-Oxidação de Glicerol", de autoria de Cinthia Rodrigues Zanata Santos, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.



Profa. Dra. Adriana Evaristo de Carvalho (Orientadora-UFGD)  
Presidente da Banca Examinadora



Prof. Dr. Gilberto Maia  
Membro Examinador (UFMS)



Prof. Dr. Giuseppe Abíola Câmara da Silva  
Membro Examinador (UFMS)

Dourados/MS, 24 de fevereiro de 2015

Dedico este trabalho a minha família, que me incentiva sempre.

Também dedico este trabalho ao meu esposo pelo apoio incondicional.

## AGRADECIMENTOS

Sou muitíssimo grata à Prof<sup>ª</sup>. Adriana Evaristo de Carvalho, minha orientadora, pelo apoio, confiança, motivação e compreensão nos momentos mais difíceis ao longo destes dois anos.

Ao Prof. Cauê Alves Martins, meu coorientador, fundamental no desenvolvimento deste projeto, o que aprendi com ele não se restringiu ao âmbito técnico, mas se estendeu a todos os aspectos da minha formação. Devo a ele grande parte da minha concepção do que é ciência e do que é ser uma pesquisadora.

Ao meu esposo, André, por todo o carinho, companheirismo e cumplicidade. Seu apoio constante foi fundamental para os resultados que alcançamos.

Aos meus pais, Aristides e Dinorá, aos meus irmãos, Claudemir e Simone, sou grata por todo o apoio nas mais diferentes formas ao longo de toda minha formação.

Aos professores e secretária do Programa de Pós-Graduação em Química da UFGD, em especial, ao Prof. Magno Trindade pelo apoio e incentivo.

Sou grata aos meus amigos Camila, Chirley, Cristiane e Neimar pelo apoio e pelas longas conversas. Sou especialmente grata a minha amiga Iulle, companheira de laboratório, por estar sempre ao meu lado nos momentos difíceis e por tornar meus dias trabalhos muito mais divertidos.

Aos colegas, Leonardo, patrão Backes, Letícia, Luís, Ana, Marina, que dividiram o laboratório comigo de maneira tão agradável e divertida.

Ao Prof. Dr. Pablo Sebastian Fernández pela colaboração no trabalho.

Ao CNPq, CAPES, FUNDECT e PROPP/UFGD pelo apoio financeiro e material e incentivo à pesquisa.

*“A mente que se abre a uma ideia, jamais voltará ao seu tamanho original”.*

*(Albert Einstein)*

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis  
DRX – Difractometria de raio-X  
CE – Contra-eletródo  
ECSA – Área superficial eletroquimicamente ativa (do inglês *Electrochemically active Surface Area*)  
EDX – Energia dispersiva de raio-X  
EEOR – Reação de eletro-oxidação de etanol (do inglês *Ethanol Electrooxidation Reaction*)  
EG – Etilenoglicol  
ER – Eletrodo de referência  
ET – Eletrodo de trabalho  
GEOR – Reação de eletro-oxidação de glicerol (do inglês *Glycerol Electrooxidation Reaction*)  
HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês *High Performance/Pressure Liquide Chromatography*)  
HRTEM – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (do inglês *High Resolution Transmission Electron Microscopy*)  
MME – Ministério de Minas e Energia  
NPs – Nanopartículas  
PA – Poliacrilato de sódio  
pP – Pré-pico  
pI – Pico I  
pII – Pico II  
RHE – Eletrodo reversível de hidrogênio (do inglês *Reversible Hydrogen Electrode*)  
TEM – Microscopia eletrônica de Transmissão (do inglês *Transmission Electron Microscopy*)  
VC – Voltametria cíclica

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Composição atômica real dos catalisadores de PtIrO <sub>x</sub> /C determinada por energia dispersiva de raios-X e seus respectivos nomes .....	39
---	----

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> – Participação de fontes renováveis na matriz energética [2].....	15
<b>Figura 1.2</b> - Esquema de uma célula a combustível de hidrogênio/oxigênio [9] .....	17
<b>Figura 1.3</b> - Representação de um polímero estabilizante estérico ligado a uma nanopartícula metálica [47] .....	22
<b>Figura 1.4</b> - Sinal de excitação em voltametria cíclica [54] .....	23
<b>Figura 1.5</b> - Voltamograma cíclico de NPs de Pt/C em HClO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> . Velocidade de 50 mVs <sup>-1</sup> , 25 °C.....	24
<b>Figura 1.6</b> - Representação de um experimento de cronoamperometria ilustrando a perturbação imposta ao sistema (a) e a resposta de corrente do sistema (b) [59] .....	25
<b>Figura 1.7</b> - Esquema do TEM nos modos de operação: imagem e difração [65] .....	26
<b>Figura 2.1</b> - Perfil eletroquímico do eletrodo de ouro em configuração de menisco realizada entre 0,05 e 1.7 V a 50 mV s <sup>-1</sup> em HClO <sub>4</sub> 0.1 mol L <sup>-1</sup> .....	37
<b>Figura 2.2</b> - Área superficial para a amostra de Pt/C durante 100 ciclos voltamétricos. Medida realizada em 0,1 mol L <sup>-1</sup> HClO <sub>4</sub> entre 0,05 e 1,45 V a 100 mV s <sup>-1</sup> .....	38
<b>Figura 2.3</b> - Micrografias de TEM de Pt/C (A e B), Pt <sub>95</sub> (IrO <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> /C (C e D), Pt <sub>83</sub> (IrO <sub>x</sub> ) <sub>17</sub> /C (E e F) e Pt <sub>70</sub> (IrO <sub>x</sub> ) <sub>30</sub> /C (G e H). .....	40
<b>Figura 2.4</b> - Difratomogramas de Pt/C (curva preta), Pt <sub>95</sub> (IrO <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> /C (curva vermelha), Pt <sub>83</sub> (IrO <sub>x</sub> ) <sub>17</sub> /C (curva verde), Pt <sub>70</sub> (IrO <sub>x</sub> ) <sub>30</sub> /C (curva azul) e IrO <sub>x</sub> /C (curva ciano) .....	41
<b>Figura 2.5</b> - Avaliação da estabilidade das dispersões preparadas em água e em 2-propanol em HClO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> (A e C) + 0,2 mol L <sup>-1</sup> de glicerol (B e D) entre 0,05 e 1,45 V a 0,05 V s <sup>-1</sup> .....	43
<b>Figura 2.6</b> - Comportamento eletroquímico de Pt/C (preto), Pt <sub>95</sub> (IrO <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> /C (vermelho), Pt <sub>83</sub> (IrO <sub>x</sub> ) <sub>17</sub> /C (azul), Pt <sub>70</sub> (IrO <sub>x</sub> ) <sub>30</sub> /C (magenta) e IrO <sub>x</sub> /C (inserção) em HClO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> entre 0,05 e 1,45 V a 0,05 V s <sup>-1</sup> .....	44
<b>Figura 2.7</b> - Voltamogramas cíclicos de NPs de IrO <sub>x</sub> /C em 0,1 mol L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> entre 0,05 V e 0,8 V (curva preta), 1,0 V (curva a vermelho) e 1,25 V (curva azul) a 0,05 V s <sup>-1</sup> .....	45
<b>Figura 2.8</b> - Primeiro (curva preta) e segundo (curva vermelha) voltamogramas cíclicos de NPs de A. Pt/C, B. Pt <sub>95</sub> (IrO <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> /C, C. Pt <sub>83</sub> (IrO <sub>x</sub> ) <sub>17</sub> /C, D. Pt <sub>70</sub> (IrO <sub>x</sub> ) <sub>30</sub> /C em 0,1 mol L <sup>-1</sup> de HClO <sub>4</sub> + 0,2 mol L <sup>-1</sup> de glicerol entre 0,05 e 1,45 V a 50 mV s <sup>-1</sup> .....	46
<b>Figura 2.9</b> - Análise das densidades de corrente dos catalisadores. Dados coletados a partir do 5º ciclo da eletro-oxidação de HClO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> + 0,2 mol L <sup>-1</sup> de glicerol entre 0,05 e 1,45 V a 50 mV s <sup>-1</sup> .....	48

<b>Figura 2.10</b> - Cronoamperogramas após a aplicação de um salto de potencial de 0,12 V a 0,6 V em 0,1 mol L <sup>-1</sup> HClO <sub>4</sub> + 0,2 mol L <sup>-1</sup> de glicerol. A composição dos catalisadores são especificados na figura .....	49
<b>Figura 2.11</b> - Densidades de correntes pseudo-estacionárias (referente às áreas de superfície ativa) para oxidação de glicerol, feita a partir de curvas de corrente-tempo depois de 2100 s de polarização a 0,6 V (potencial de início de 0,12 V), representada graficamente como uma função da composição da catalisadores .....	50
<b>Figura 2.12</b> - Esquema da decoração eletroquímica de Pt <sub>95</sub> (IrO <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> /C com Rh. O retângulo tracejado vermelho corresponde a uma etapa de decoração. O modelo físico das NPs é meramente ilustrativo. B-C. Micrografias de Rh/Pt <sub>95</sub> (IrO <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> /C produzidas com duas etapas de decoração .....	51
<b>Figura 2.13</b> - Perfil voltamétrico estável para nanopartículas de Pt <sub>95</sub> (IrO <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> /C decoradas com quantidades crescentes de Rh em solução de 2,2 mmol L <sup>-1</sup> RhCl <sub>3</sub> + 0,1 mol L <sup>-1</sup> HClO <sub>4</sub> na ausência (A) e na presença (B) de 0,2 mol L <sup>-1</sup> de glicerol. Quantidades crescentes de Rh são indicadas pela seta em (A). As cores das curvas correspondem ao mesmo eletrodo em ambos os gráficos. Velocidade de varredura de 0,05 V s <sup>-1</sup> .....	52
<b>Figura 2.14</b> - Perfil voltamétrico estável para nanopartículas de Rh/Pt <sub>95</sub> (IrO <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> /C (linha contínua), Pt <sub>95</sub> (IrO <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> /C (curva verde tracejada) e Pt/C (curva pontilhada vermelha) em HClO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> + 0,2 mol L <sup>-1</sup> de glicerol a 0,05 V s <sup>-1</sup> .....	54
<b>Figura 2.15</b> - Área superficial eletroquimicamente ativa normalizada pela área inicial em função do número de ciclos. Áreas obtidas a partir dos voltamogramas realizados em HClO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> a 0,1 V s <sup>-1</sup> para Pt/C, Pt <sub>95</sub> (IrO <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> /C e Rh/Pt <sub>95</sub> (IrO <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> /C .....	56
<b>Figura 2.16</b> - Histogramas, Gaussianas de distribuição e diâmetro médio para nanopartículas condicionadas (A-C) e degradadas (D-F) de Pt/C, Pt <sub>95</sub> (IrO <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> /C e Rh/Pt <sub>95</sub> (IrO <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> /C. Diâmetro médio calculado pela contagem de 200 nanopartículas. As setas magenta indicam o aumento do tamanho médio das nanopartículas depois de 10000 voltametrias cíclicas em meio ácido .....	57

## RESUMO

Neste trabalho, relatamos um método rápido para produzir nanopartículas de platina contendo óxido de irídio ( $\text{IrO}_x$ ) decoradas com ródio para a eletro-oxidação de glicerol. Foram preparados eletrocatalisadores de  $\text{PtIrO}_x/\text{C}$  em diferentes composições atômicas dispersas em Carvão Vulcan XC-72R<sup>®</sup> através do método poliol assistido por micro-ondas, os quais foram potenciodinamicamente decorados com Rh ( $\text{Rh}/\text{PtIrO}_x/\text{C}$ ). As NPs foram caracterizadas por análise de energia dispersiva de raios-X, difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão. A eletro-oxidação de glicerol foi investigada em meio ácido por voltametria cíclica e cronoamperometria. A estabilidade eletroquímica das NPs de  $\text{Rh}/\text{PtIrO}_x/\text{C}$  foi avaliada seguindo um ensaio de degradação, que consiste em sucessivas voltametrias cíclicas. Os resultados mostraram que a presença de óxido de irídio na estrutura da platina aumenta a estabilidade eletroquímica do catalisador, evitando aglomeração. Além disso, a presença de ródio facilita a reação de eletro-oxidação de glicerol. Estes resultados ajudam a compreender o papel do Rh e do  $\text{IrO}_x$  na eletro-oxidação de glicerol e fornecem novas perspectivas para a obtenção de nanomateriais com maior estabilidade e atividade.

**Palavras-chave:** Células a combustível; Óxido de Irídio; Ródio; Eletro-oxidação de Glicerol; Estabilidade eletroquímica.

## ABSTRACT

In this work, we reported a fast method of producing rhodium-decorated platinum nanoparticles (NPs) containing iridium oxides ( $\text{IrO}_x$ ) towards glycerol electrooxidation reaction.  $\text{PtIrO}_x/\text{C}$  electrocatalysts of different atomic composition dispersed on Carbon Vulcan XC-72R<sup>®</sup> were prepared by using the fast polyol method assisted by microwaves. Afterwards,  $\text{PtIrO}_x/\text{C}$  was potentiodynamically decorated with Rh ( $\text{Rh}/\text{PtIrO}_x/\text{C}$ ). The NPs were characterized by energy dispersive X-ray analysis, X-ray diffraction and transmission electron microscopy. The electrooxidation of glycerol was investigated in acid medium by cyclic voltammetry and chronoamperometry. The electrochemical stability of  $\text{Rh}/\text{PtIrO}_x/\text{C}$  NPs was evaluated by following a degradation test protocol, which consists in exhaustive cyclic voltammeteries. Our results show that the presence of iridium oxides in the architecture of platinum enhances the electrochemical stability of the catalyst by avoiding agglomeration effects. Moreover, the presence of rhodium facilitates the glycerol electrooxidation reaction. These results help understanding the role of Rh and  $\text{IrO}_x$  in the glycerol electrooxidation and supply new insights for designing nanomaterials with improved stability and activity.

**Keywords:** Fuel Cells; Iridium oxides; Rhodium; Glycerol electrooxidation; Stability.

## SUMÁRIO

<b>Capítulo 1.....</b>	<b>15</b>
<b>1 Introdução .....</b>	<b>15</b>
1.1 célula a combustível como alternativa energética .....	16
1.2 Glicerol como combustível alternativo .....	18
<b>1.3 Catalisadores nanoparticulados para GEOR .....</b>	<b>19</b>
<b>1.4 Método poliol assistido por micro-ondas para a síntese de catalisadores nanoparticulados. ....</b>	<b>21</b>
<b>1.5 Caracterização eletroquímica.....</b>	<b>22</b>
<b>1.5.1 Voltametria Cíclica.....</b>	<b>22</b>
1.5.2 Cronoamperometria.....	24
<b>1.6 Caracterização física .....</b>	<b>25</b>
1.6.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	25
1.6.2 Energia dispersiva de raios X.....	26
1.6.3 Difractometria de raios-X .....	27
<b>1.7 Objetivos.....</b>	<b>29</b>
1.7.1 Objetivo Geral .....	29
1.7.2 Objetivos Específicos .....	29
<b>1.8 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>30</b>
<b>Capítulo 2.....</b>	<b>36</b>
<b>2 Avaliação da estabilidade e atividade eletrocatalítica das nanopartículas frente a eletro-oxidação de glicerol .....</b>	<b>36</b>
<b>2.1 Metodologia.....</b>	<b>36</b>
2.1.1 Síntese das nanopartículas.....	36
2.1.2 Preparação dos eletrodos e medidas eletroquímicas .....	36
2.1.3 Limpeza e condicionamento da superfície do catalisador.....	38
2.1.4 Caracterização física dos materiais .....	39
<b>2.2. Resultados e discussão.....</b>	<b>39</b>
2.2.1 Caracterização física.....	39
2.2.2 Estabilidade da dispersão de nanopartículas .....	42
2.2.3 Caracterização eletroquímica dos catalisadores de PtIrO <sub>x</sub> /C .....	43

2.2.4 A eletro-oxidação de glicerol em superfícies PtIrO <sub>x</sub> /C .....	46
2.2.5 Nanopartículas de Pt(IrO <sub>x</sub> )/C eletroquimicamente decoradas com Rh para a reação de eletro-oxidação de glicerol. ....	50
2.2.6 Estabilidade eletroquímica dos catalisadores de Pt <sub>95</sub> (IrO <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> /C decorados com Rh.....	55
<b>2.3 Conclusões .....</b>	<b>59</b>
<b>2.4. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>60</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>62</b>

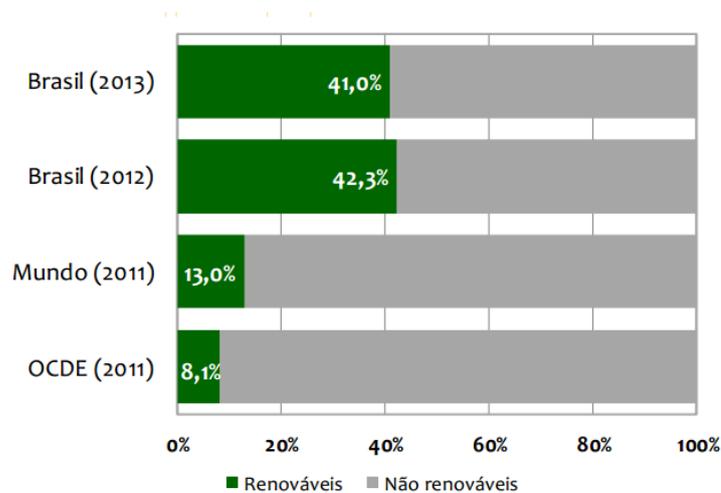
## Capítulo 1

### 1 Introdução

A estrutura do consumo de fontes energéticas constitui um dos aspectos-chave para analisar os desafios relacionados ao meio ambiente que enfrentaremos no futuro. Os combustíveis fósseis, como o petróleo, constituem a base da cadeia produtiva de energia. Estes combustíveis não são renováveis e seu consumo resulta em dano ao meio ambiente [1]. Neste contexto, é imprescindível a busca por fontes alternativas para geração de energia.

O Ministério de Minas e Energia (MME) publicou no balanço energético nacional de 2014 (referente ao ano de 2013), conforme figura 1.1, que a participação de fontes renováveis na Matriz Energética Brasileira manteve-se entre as mais elevadas do mundo, com pequena redução devido à menor oferta de energia hidráulica [2].

**Figura 1.1** – Participação de fontes renováveis na matriz energética [2].



Visando a garantia da sustentabilidade do desenvolvimento global, há uma preocupação cada vez maior na produção de vias energéticas alternativas e eficaz na manutenção da integridade ambiental, como por exemplo, as energias eólica, geotérmica, solar e biocombustíveis.

Entre janeiro e julho de 2014 a produção de biodiesel em Mato Grosso do Sul cresceu 20,03% frente ao mesmo período de 2013, saltando de 105,735 milhões de litros para 126,914 milhões de litros. O índice de aumento é mais que o dobro do registrado pelo Brasil, 8,92%, na comparação entre os mesmos intervalos de tempo, segundo dados da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) [3].

Quimicamente, o biodiesel é definido como uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa derivados de fontes lipídicas renováveis [4]. O processo mais comum da produção de biodiesel, designado por transesterificação, faz-se através da reação de um óleo vegetal (óleo de soja, milho, girassol, etc.) ou gordura animal, com um álcool (etanol ou metanol), essa reação é fomentada pela presença de um catalisador (que pode ser um ácido, uma base ou uma enzima); como produtos dessa reação obtém-se o biodiesel e o glicerol (glicerina), de grande aproveitamento na indústria química. O coproduto glicerol compreende aproximadamente 5-10 % da produção total de biodiesel [5].

Após a implantação da Lei Federal nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, relacionada à aplicação dos recursos energéticos, que estabeleceu a obrigatoriedade da adição de 2% em volume de biodiesel ao óleo diesel em qualquer parte do território nacional, a partir de 2008 ocorreu um crescimento da produção de biodiesel. Com a evolução da capacidade de produção brasileira, em 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil passou a ter 5% de biodiesel. Já em maio de 2014, o governo federal enviou ao congresso uma medida provisória que aumentou o percentual de biodiesel no diesel de 5 para 6%, e desde de julho do mesmo ano um aumento de 6 para 7%.

Com o aumento na produção do biodiesel, há um excedente de glicerol no mercado mundial, assim, surge a necessidade de estudos para novas aplicações desse subproduto, o qual, se descartado ao meio ambiente, pode ter alto impacto ambiental [6].

Uma das alternativas de aproveitamento do excedente de glicerol é a utilização dessa molécula como combustível em células combustíveis, uma vez que o glicerol pode ser cataliticamente convertido em energia através da oxidação de seus três grupos hidroxilas (-OH). Além disso, apresenta algumas características importantes como o fato de não apresentar toxicidade, não ser inflamável e também não ser volátil, logo, trata-se de um candidato a combustível muito atrativo [7].

### **1.1 célula a combustível como alternativa energética**

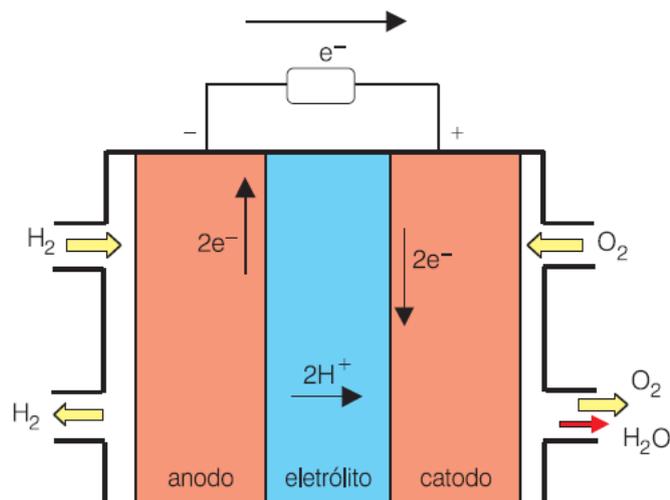
Os combustíveis fósseis são finitos e agressivos ambientalmente, o que resulta em uma busca intensa por fontes alternativas de energia. Células a combustível de H<sub>2</sub> podem produzir energia de baixo impacto ambiental, uma vez que geram trabalho a partir do armazenamento de energia em duas reações químicas - oxidação de H<sub>2</sub> no ânodo e redução de O<sub>2</sub> no cátodo - e produção de água [8].

As células a combustível são células galvânicas nas quais a energia de Gibbs de uma reação química é transformada em energia elétrica (por meio do aproveitamento da corrente gerada). As células a combustível são de fácil acondicionamento, possibilitando sua utilização em dispositivos móveis, são silenciosas e geram dano mínimo ao meio ambiente, sendo possível produzir apenas energia e água como produto [9].

Segundo Villulas *et. al.* [9] a primeira célula a combustível foi desenvolvida no século XIX por William Grove. Porém, devido aos recursos energéticos primários abundantes na época, não houve estímulo suficiente para o seu desenvolvimento e aperfeiçoamento. Já no começo do século XX, com o aumento populacional e a necessidade de fontes de energia alternativas, a conversão de energia química em energia elétrica tornou-se mais importante, incentivando o desenvolvimento de células a combustíveis como sistemas geradores de energia [9].

As células a combustível são formadas por dois eletrodos e, entre eles, um meio condutor de íons. No ânodo ocorre a oxidação eletroquímica do combustível (hidrogênio, metanol, etanol e outros) e no cátodo ocorre a redução de oxigênio, geralmente do ar atmosférico [10]. A Figura 1.2 mostra o esquema de funcionamento de uma célula a combustível do tipo PEMFC (do inglês, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), que opera oxidando hidrogênio (combustível) no ânodo e reduzindo oxigênio do ar no cátodo.

**Figura 1.2** – Esquema de uma célula a combustível hidrogênio/oxigênio [9].



Uma das principais vantagens deste recurso energético é sua eficiência teórica máxima, dada por:

$$\eta_{M\acute{a}x.(Te\acute{o}rico)} = \frac{\Delta G_r}{\Delta H_r}$$

Onde:

$\eta$  = efici\ecencia te\orica m\axima da c\elula

$\Delta G_r$  = Varia\c3o\c3o de energia livre da rea\c3o\c3o, que corresponde ao trabalho el\ectrico m\aximo que a c\elula pode produzir.

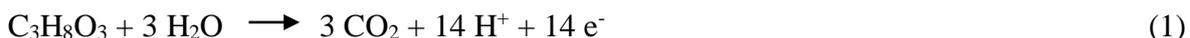
$\Delta H_r$  = Varia\c3o\c3o total de entalpia da rea\c3o\c3o [11].

A realiza\c3o\c3o de trabalho a partir de energia el\ectrica, como ocorre em c\elulas a combust\ecvel, \e mais facilitada que a partir de calor, como ocorre em motores a combust\ec\c3o [10]. Em motores a combust\ec\c3o, efeitos no transporte de calor e atritos mec\c2nicos diminuem a efici\ecncia pr\acatica do motor [9]. O rendimento de uma c\elula pode ainda ter um pequeno acr\ecscimo se o calor gerado pelo fluxo de el\ectrons for utilizado para gerar trabalho.

Atualmente as c\elulas s\c3o classificadas de acordo com o tipo de eletr\olito utilizado. Os principais tipos s\c3o: C\elula a combust\ecvel de eletr\olito polim\erico (PEFC, do ingl\ec\c3s *Proton Exchange Fuel Cell*), alcalina (AFC, do ingl\ec\c3s *alkaline fuel cell*), de \c2cido fosf\orico (PAFC, do ingl\ec\c3s *phosphoric acid fuel cell*), de carbonato fundido (MCFC, do ingl\ec\c3s *molten carbonate fuel cell*) e de \c3xido s\c3lido (SOFC, do ingl\ec\c3s *solid oxide fuel cell*). Paralelamente, algumas c\elulas s\c3o classificadas de acordo com o tipo de combust\ecvel utilizado, como as c\elulas diretas a metanol e etanol (DAFC, do ingl\ec\c3s, *direct alcohol fuel cell*). Na maioria das vezes, tais c\elulas s\c3o do tipo PEFC nas quais metanol (DMFC, do ingl\ec\c3s, *direct methanol fuel cell*) ou outros \c2lcoois como etanol (DEFC, do ingl\ec\c3s, *direct ethanol fuel cell*) e glicerol (DGFC, do ingl\ec\c3s, *direct glycerol fuel cell*) podem ser usados diretamente, principalmente para aplica\c3o\c3es port\c2teis [9].

## 1.2 Glicerol como combust\ecvel alternativo

O desenvolvimento de c\elulas a combust\ecvel que funcionem com glicerol representa uma alternativa de uso para o excedente deste coproduto. O glicerol \e considerado um potencial combust\ecvel para alimentar \c2nodos de c\elulas a combust\ecvel de \c2lcool direto [12] devido \c2 sua alta energia te\orica, comparado a outros \c2lcoois, (14 el\ectrons por mol\eccula, considerando a sua convers\c3o\c3o total a CO<sub>2</sub>, como mostra a equa\c3o\c3o 1) e sua alta disponibilidade no mercado.



A dificuldade da quebra das ligações C-C resulta na formação de coprodutos e intermediários [13]. Estas espécies podem se adsorver fortemente na superfície eletródica, impedindo a adsorção de novas moléculas de álcool e reduzindo a potência das células a combustível, uma vez que, estas espécies formadas são oxidadas em altos potenciais [12,14-17]. Foi relatado uma grande produção de CO<sub>2</sub> a partir da reação de eletro-oxidação de glicerol (GEOR, do inglês *Glycerol Electrooxidation Reaction*) sobre superfície de Pt em meio ácido [18], além disso, os três carbonos hidratados da molécula são oxidados [19]. Por outro lado, Martins *et al.* mostraram que CO<sub>2</sub> é produzido principalmente através de vias sequenciais envolvendo poucos elétrons [20]. Neste sentido, embora a produção de CO<sub>2</sub> indique a quebra da ligação C-C, isso não é garantia de alta densidade energética. Portanto, mais estudos que correlacionem a corrente eletroquímica com os compostos produzidos a partir da GEOR ainda são necessários.

Muitas tentativas têm sido feitas para identificar os produtos e intermediários da GEOR. Trabalhos recentes mostraram que o glicerol produz uma grande variedade de produtos e intermediários em superfícies de Pt. Comparando os espectros de FTIR *in situ* da GEOR em solução ácida com espectros padrão de FTIR de vários compostos carbonílicos, Gomes e Tremiliosi-Filho sugeriram que o ácido tartrônico, ácido glicólico, ácido glioxílico, ácido fórmico e CO<sub>2</sub> são produtos de tais reações [21]. Em estudo de FTIR *in situ*, Fernández *et al.* investigaram a eletro-oxidação de glicerol isotopicamente marcado em superfície de nanopartículas (NPs) de Pt em meio ácido e relataram a coexistência de CO<sub>2</sub> a partir dos carbonos centrais e terminais, indicando que o glicerol se dissocia completamente em superfície de NPs de Pt [22]. Além disso, eles mostraram que os grupos terminais <sup>13</sup>CH<sub>2</sub>OH são mais facilmente eletro-oxidados que o central.

Sendo assim, estudos mais específicos no sentido de definir as vias reacionais do processo de oxidação de glicerol, bem como o desenvolvimento de novos materiais para acelerar a oxidação das espécies parcialmente oxidadas são de extrema importância para considerar a utilização deste álcool como combustível.

### 1.3 Catalisadores nanoparticulados para GEOR

A identificação de materiais estáveis capazes de eletro-catalisar glicerol através de uma via altamente eficiente continua a ser um obstáculo para a comercialização de células a

combustível de glicerol direto. Muitos estudos tem sido feitos em relação ao desenvolvimento desses materiais. Koper *et al.* mostraram que glicerol se oxida a di-hidroxiketona com uma seletividade de 100% sobre NPs de Pt/C modificadas com bismuto [23]. Esta boa seletividade destaca a possibilidade de orientar os caminhos desta complexa reação. Usando experimentos de HPLC em linha em meio ácido, estes autores mostraram que o catalisador de Pt/C produz principalmente gliceraldeído e ácido glicérico em baixos potenciais e ácido fórmico em altos potenciais [23, 24]. Considerando-se o desenvolvimento de catalisadores para a reação em meio alcalino, Holade *et al.* mostraram que Pd combinado com Ni ou Ag acelera a GEOR na região de baixos potenciais, identificando íons glicolato e glicerato como principais produtos [12].

Alguns trabalhos mostram que o ródio favorece a quebra da ligação C-C de álcoois quando associado a Pt e óxido metálicos, em meio ácido, [25-27] ou quando associado a Pd, em meio alcalino [28].

Kowal *et al.*, avaliaram o papel das superfícies de PtRhSnO<sub>2</sub>/C na EEOR (do inglês, *Ethanol Electrooxidation Reaction*) em meio ácido. Os autores concluíram que o SnO<sub>2</sub> aparentemente impede os sítios de Rh e Pt de reagirem com H<sub>2</sub>O para formar M-OH, tornando-os disponíveis para a oxidação do etanol. Por outro lado, o Rh facilita a quebra da ligação C-C e, conseqüentemente, a oxidação de etanol [29-30]. Após esses trabalhos, Giz *et al.* relataram que NPs contendo mais de 10% de Rh em PtRh/C prejudica a reação de eletro-oxidação de etanol, embora esta composição exata favoreça a reação. Além disso, o catalisador ternário PtRhSn/C (contendo SnO<sub>2</sub> na estrutura) parece aumentar a adsorção e oxidação do etanol. Os autores também afirmam que o SnO<sub>2</sub> não induz à oxidação completa, no entanto, o catalisador ternário mostrou o máximo de produção de CO<sub>2</sub> entre os eletrodos estudados [27]. Embora não haja evidências concretas e claras do papel do Rh e do SnO<sub>2</sub> na eletro-oxidação do álcool, acredita-se que o ródio promova a clivagem C-C e o óxido metálico parece fornecer espécies oxigenadas para a eletro-oxidação de intermediários durante a reação na superfície de Pt [26, 31]. Portanto, nanopartículas de platina associadas a ródio e assistidas por óxidos metálicos parecem promissoras para o desenvolvimento de catalisadores para células a combustível.

Além da capacidade de quebra das ligações C-C, a superfície catalítica deve ser eletroquimicamente estável [32]. Neste contexto, IrO<sub>2</sub> e RuO<sub>2</sub> surgiram como uma alternativa em potencial [33-34]. Strasser *et al.* avaliaram a reação de desprendimento de oxigênio em Pt, Ru e Ir *bulk* e em superfícies nanoparticuladas. Eles descobriram que, apesar da excelente atividade do Ru, este metal (empregado isoladamente) não confere a estabilidade necessária para a aplicação em células a combustível. Por outro lado, o Ir apresentou uma elevada estabilidade e atividade aceitável [35]. Wesselmark *et al.* depositaram Pt e Ir em uma camada

de difusão de gás para testes de estabilidade em células a combustível [34] e a estabilidade dos eletrodos contendo Ir foi melhor em comparação ao catalisador de Pt pura.

Além da alta estabilidade, alguns trabalhos mostraram a contribuição relevante do Ir (e do óxido metálico, IrO<sub>2</sub>) na melhoria da eletroatividade de catalisadores à base de Pt. Tremiliosi-Filho *et al.* mostraram que PtSnIr/C é mais eletroativo para a oxidação de etanol em comparação a PtIr/C e Pt/C, além disso, nanopartículas de PtIr/C foram mais ativas que de Pt/C [36]. Ehab *et al.* estudaram a coeletrodeposição de PtIr em Au, encontrando Pt<sub>3</sub>Ir<sub>1</sub> como a superfície ideal para a reação de eletro-oxidação de metanol em solução de ácido sulfúrico [37]. Portanto, é plausível que o Ir contribua para a síntese de um catalisador eletroquimicamente estável e multifuncional, o que pode levar a eletro-oxidação de glicerol para uma rota de maior eficiência.

Adzic *et al.* estudaram complexos catalisadores multimetálicos compostos por Pt, Ir e Rh na presença de SnO<sub>2</sub> para EEOR. Em uma investigação pioneira, esses pesquisadores mostraram que o catalisador PtIrRh/SnO<sub>2</sub>/C desloca intensamente o potencial de início da oxidação do etanol para potenciais mais negativos e promove a formação de CO<sub>2</sub> em solução ácida [30].

#### **1.4 Método poliol assistido por micro-ondas para a síntese de catalisadores nanoparticulados.**

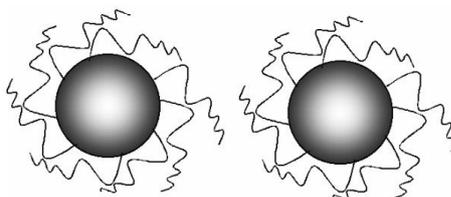
Uma série de métodos já foram descritos para a síntese de NPs de Pt/C [38-42]. No método do poliol, o poliálcool (comumente etilenoglicol-EG) atua como solvente e como agente redutor [43]. A redução de sais metálicos acontece a partir da desidratação do etilenoglicol em altas temperaturas e da consequente formação de acetaldeído, que funciona como agente redutor. A representação esquemática do processo reacional pode ser observada nas equações (2) e (3) [44]:



Durante a síntese, as nanopartículas podem se aglomerar, resultando em partículas grandes e com formas irregulares. Para evitar o crescimento descontrolado, as nanopartículas devem ser estabilizadas através da adição de um agente estabilizante, que impede a aglomeração

das partículas, muitas vezes pelo efeito estérico [45-48]. O uso de um agente estabilizante associado com o método do poliol para a síntese de nanopartículas, foi descrito inicialmente por Chen e Xing e tem sido amplamente utilizado para a síntese de eletrocatalisadores [49]. Dentre os materiais usados como agentes estabilizantes podemos citar surfactantes, moléculas orgânicas com grupos polares e apolares [45-48]. A Figura 1.3 representa o esquema de um polímero ligado a uma nanopartícula metálica.

**Figura 1.3** – Representação de um polímero estabilizante estérico ligado a uma nanopartícula metálica [47].



As nanopartículas sintetizadas são geralmente ancoradas em algum suporte à base de carbono, como carbono Vulcan<sup>®</sup>, nanotubos de carbono e grafeno. Sendo assim, o produto final da síntese é um pó de nanopartículas metálicas ancoradas em carbono [49].

Devido ao fato do EG ser um agente redutor brando, a reação de redução deve ser acelerada através da temperatura (sob refluxo, cerca de 200 °C durante 2 horas) ou por irradiação de micro-ondas [50]. A vantagem da preparação de NPs utilizando micro-ondas é o aquecimento rápido resultante da interação da radiação de micro-ondas diretamente com as moléculas do solvente e do agente redutor. A cristalização e nucleação aceleradas resultam em partículas de tamanhos pequenos e altamente dispersas [51].

Armendáriz *et al.* sintetizaram NPs de Pt/C através do método do poliol, utilizando PA (poliacrilato de sódio) como agente estabilizante em diferentes proporções. Com a proporção adequada de PA, as nanopartículas obtidas apresentaram uma boa dispersão sobre o suporte, além de tamanhos uniformes. Após um protocolo de limpeza adequado das NPs, a resposta eletroquímica para oxidação de CO apresentou maior reprodutibilidade com danos mínimos as NPs [52].

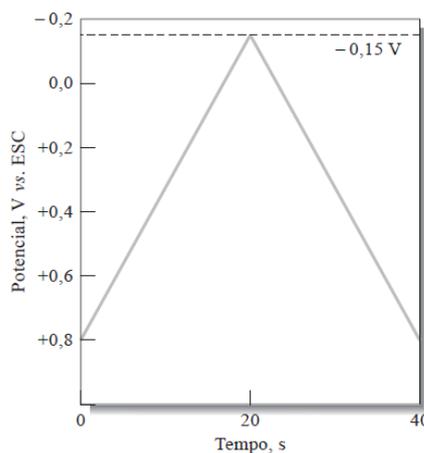
## 1.5 Caracterização eletroquímica

### 1.5.1 Voltametria Cíclica

A voltametria é uma técnica eletroanalítica baseada em fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície [53]. É uma técnica classificada como dinâmica que abrange um grupo de métodos eletroanalíticos em que a informação sobre o analito é obtida por meio de medidas de corrente elétrica em função do potencial aplicado [54].

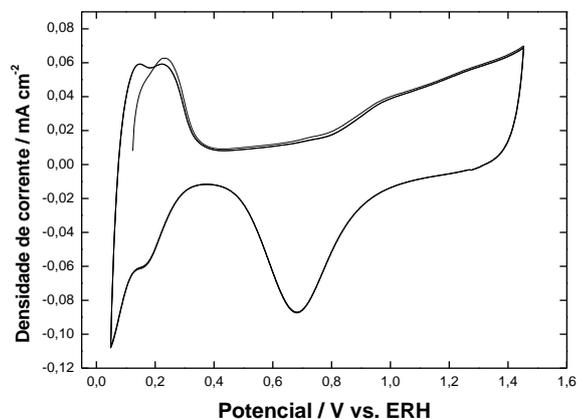
Na voltametria cíclica (VC), a varredura de potencial é feita em uma direção e, em seguida, na direção reversa, enquanto a corrente é registrada. Um experimento envolvendo VC pode empregar um ciclo inteiro, um ciclo parcial ou ainda vários ciclos. A resposta de corrente de um pequeno eletrodo estacionário em uma solução mantida em repouso é excitada na forma de uma onda triangular [55], como mostrado na Figura 1.4.

**Figura 1.4** – Sinal de excitação em voltametria cíclica [54].



No caso de uma reação reversível, os produtos que tiverem sido gerados no sentido direto (e se localizam ainda próximos à superfície do eletrodo) serão consumidos durante a varredura reversa, gerando um pico simétrico ao pico da varredura direta, mas com correntes de sinal contrário [56]. Por meio do potenciostato obtém-se o voltamograma cíclico (Figura 1.5) que fornece informações como o valor da corrente vs variação do potencial aplicado. O tipo de voltamograma gerado depende do tipo de mecanismo redox que o composto em questão sofre no eletrodo, o que faz da voltametria cíclica uma ferramenta valiosa para estudos mecanísticos.

**Figura 1.5** – Voltamograma Cíclico de NPs de Pt/C em HClO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Velocidade de 50 mVs<sup>-1</sup>, 25 °C.



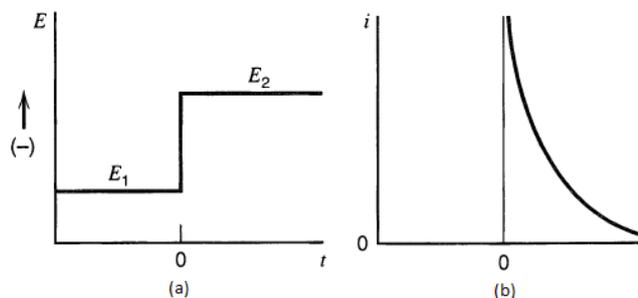
### 1.5.2 Cronoamperometria

A cronoamperometria consiste na aplicação de um potencial fixo a um sistema eletroquímico, enquanto são registradas as variações de corrente durante um intervalo de tempo suficiente para que haja redução ou oxidação considerável do composto estudado [57]. O fluxo de corrente é correlacionado com o gradiente de concentração das espécies oxidadas ou reduzidas na superfície do eletrodo de trabalho por meio da equação:

$$i(t) = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0}{n^{1/2}t^{1/2}}$$

Onde  $i(t)$  é a corrente a um tempo  $t$ ,  $n$  é o número de elétrons envolvidos no processo,  $F$  é a constante de Faraday,  $A$  é a área do eletrodo de trabalho,  $C_0$  é a concentração das espécies oxidadas e  $D_0$  é o coeficiente de difusão das espécies oxidadas [58]. A Figura 1.6 apresenta a perturbação imposta ao sistema eletroquímico e o comportamento da corrente em função do tempo em potencial constante.

**Figura 1.6** – Representação de um experimento de cronoamperometria ilustrando a perturbação imposta ao sistema (a) e a resposta de corrente do sistema (b) [59].



Algumas informações cinéticas podem ser retiradas da cronoamperometria, além da corrente pseudo-estacionária, que corresponde a resposta à perturbação potencial sofridas pelas moléculas presentes no meio reacional.

## 1.6 Caracterização física

### 1.6.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão

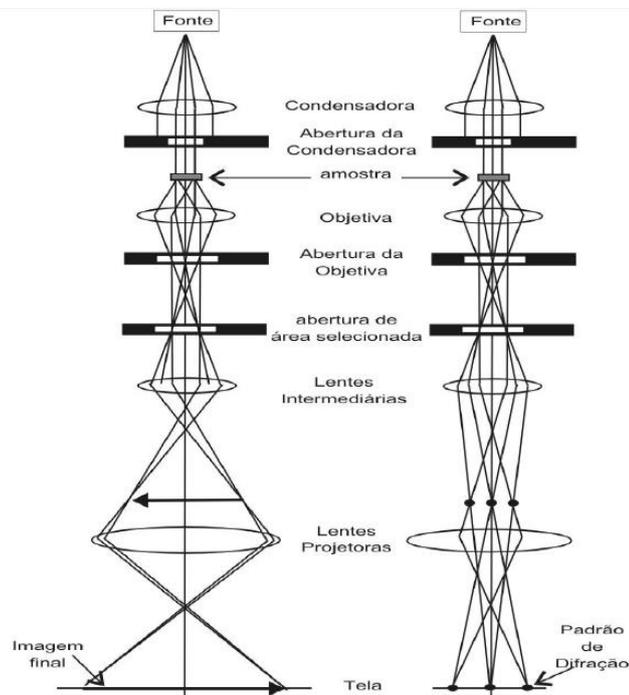
A microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês, *transmission electron microscopy*) é uma técnica baseada na penetração de elétrons em um material ultrafino, que são capturados por lentes apropriadas, produzindo as imagens. Quando o sólido é cristalino, os elétrons são difratados pelos planos atômicos do material, como no caso dos raios-X. Assim é possível formar um padrão de difração eletrônica de transmissão através de elétrons que tenham passado pelo material [60].

O TEM é constituído basicamente por uma fonte de elétrons que são acelerados ao longo de uma coluna composta de lentes e aberturas que definem o caminho, intensidade, colimação, etc., do feixe eletrônico antes e após atravessar a amostra, até atingir o filme fotográfico, câmera CCD ou tela de observação.

Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. Em seguida, a lente objetiva entra em ação, formando a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. Após este processo, as lentes restantes servem apenas para aumentar a imagem ou diagrama de difração para futura observação na tela ou na chapa fotográfica [61], dependendo da configuração das lentes (Figura 1.7).

O padrão de difração e de imagem são formados no plano de foco de volta e no plano de imagem nas lentes objetivas. Se tomarmos o plano do foco de volta como o plano objetivo da lente intermediária e lente do projetor, obteremos o padrão de difração na tela. Diz-se então que o TEM funciona em modo de difração. Se tomarmos o plano de imagem da lente da objetiva como o plano da lente objetiva intermediária e da lente do projetor, que irá formar a imagem na tela. Diz-se então que o TEM funciona em modo de imagem [62]. O TEM convencional usa somente os feixes transmitidos para criar uma imagem de contraste de difração. O HRTEM (do inglês, *high resolution transmission electron microscopy*) utiliza a transmissão e os feixes dispersos para criar uma imagem de interferência [63].

**Figura 1.7** – Esquema do TEM nos modos de operação: imagem e difração. Adaptado de [65].



### 1.6.2 Energia dispersiva de raios X

A técnica de EDX é uma das variantes da espectroscopia por fluorescência de raios-X que se baseia na investigação de uma amostra através de interações entre partículas ou radiação eletromagnética e matéria, analisando os raios-X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas de raios-X carregadas. Suas possibilidades de caracterização decorrem em grande parte do princípio básico de que cada elemento tem uma estrutura atômica singular, de modo que os raios-X emitidos são específicos desta estrutura, que identificam o elemento [65].

A microanálise com raios-X (EDX) é realizada através de um espectrômetro de dispersão de energia acoplado ao microscópio. O feixe de elétrons tipicamente usado tem diâmetro de 4 a 15 nm, podendo haver variações. Quando um elétron ioniza um átomo, esse emite raios-X com energia característica, que é usado para identificar o elemento ionizado. O EDX gera um espectro da energia dos raios-X detectados. Quando os elétrons são acelerados pela interação com os núcleos, é produzido um feixe contínuo de raios-X, que aparece no espectro de EDX como fundo [66].

A precisão do espectro de EDX em um microscópio eletrônico pode ser afetada por diferentes fatores, como as janelas que se encontram na frente do detector, as quais podem absorver energias mais baixas, causando, uma diminuição da capacidade de detecção de elementos químicos com número atômico inferiores a 5 (H, He, Li e Be) [67].

### 1.6.3 Difractometria de raios-X

A técnica de difração de raios-X é utilizada principalmente para análise dos arranjos atômicos na rede cristalina e para estimar o tamanho médio de cristalitos. Em geral, uma linha de difração ocorre para cada conjunto de planos cristalinos. Tipicamente, os planos de difração são apresentados através de um gráfico que relaciona a intensidade das linhas difratadas em função do ângulo de difração. Cada material apresenta um difratograma único, uma vez que é formado por um único arranjo e número de átomos. Assim, a figura de difração será formada por uma série de difratogramas superpostos, um para cada fase da amostra. Comparando as fases com difratogramas padrões catalogados, estas podem ser identificadas [68].

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios-X dependem da diferença de caminho percorrida e do comprimentos de onda da radiação incidente [69]. Esta condição é expressa pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2 d \sin(\theta)$$

Onde  $\lambda$  é comprimento de onda da radiação (um parâmetro experimental);  $d$  é a distância entre planos atômicos;  $\theta$  é orientação desses planos em relação ao feixe, ângulo de Bragg; e  $n$  é ordem de difração (um número inteiro).

A estimativa do tamanho médio de cristalito pode ser feita em função dos picos correspondentes a determinados planos cristalográficos segundo a equação de Scherrer [70].

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

Onde D é o tamanho médio dos cristais na direção do plano de difração; K é a constante de proporcionalidade;  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação;  $\theta$  é o ângulo de difração e  $\beta$  é o parâmetro que depende da largura da meia altura do pico de difração.

## **1.7 Objetivos**

### 1.7.1 Objetivo Geral

Preparar nanopartículas bimetálicas de PtIr e trimetálicas de RhPtIr, visando sua utilização como catalisadores para a reação de eletro-oxidação do glicerol.

### 1.7.2 Objetivos Específicos

Sintetizar catalisadores nanoparticulados de Pt/Ir e Pt/Ir decorados com Rh em diferentes proporções usando o método da redução por álcool (poliol) assistido por micro-ondas.

Obter informações relacionadas à composição química, tamanho médio, distribuição sobre o suporte e estrutura cristalina das nanopartículas através de diferentes técnicas de caracterização.

Avaliar a estabilidade eletroquímica e atividade eletrocatalítica frente à oxidação de glicerol dos nanomateriais.

## 1.8 REFERÊNCIAS

[1] BERMANN, Célio. Crise ambiental e as energias renováveis. **Cienc. Cult.** v. 60, n.3, p. 20-29. 2008.

[2] BRASIL. Balanço Energético Nacional 2013 – Ano base 2012: Relatório Síntese. **Empresa de Pesquisa Energética**, Rio de Janeiro, 2013.

[3] **Produção de biodiesel em MS cresce percentualmente acima do país.** Disponível em: <<http://g1.globo.com/matogrosso/agrodebate/noticia/2014/09/producao-de-biodiesel-em-ms-cresce-percentualmente-acima-do-pais.html>>. Acesso em: 29 set. 2014.

[4] **Programa nacional de produção e uso do biodiesel.** Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/pnpb.html>>. Acesso em: 29 set. 2014.

[5] GONÇALVES, B. R. L. Estudo da eletrocatalise da reação de oxidação do glicerol sobre as fases intermetálicas ordenadas PtSn e AuSn. 2010. 150 f. Dissertação (Mestrado em Materiais) - **Departamento de Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista**, Bauru, 2010.

[6] ANTUNES, F. A. F. et al. Condições de pré-tratamento do glicerol proveniente da produção de biodiesel utilizando planejamento experimental *plackett burman*. In: ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - INIC, n. (XV), 2011, Lorena. **Anais**. Lorena, SP: Universidade do Vale do Paraíba, 2011. Disponível em: <[http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC\\_2011/anais/arquivos/0236\\_0543\\_01.pdf](http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2011/anais/arquivos/0236_0543_01.pdf)>. Acesso em: 29 set. 2014.

[7] ULLMANN'S. **Encyclopedia of Industrial Chemistry, Glycerol**, 2001, Vol A 12, p. 477-489.

[8] ZHOU, W.; ZHOU, Z.; SONG, S.; LI, W.; SUN, G.; TSIKARAS, P.; XIN, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Appl. Catal., B**, v. 46, p. 273–285, 2003.

[9] VILLULAS, H. M., TICIANELLI, E. A., GONZALEZ, E. R. Células a combustível. **Química Nova na Escola**, v. 15, p. 28-34, 2002.

[10] TICIANELLI, E. A., CAMARA, G. A., SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova**, v. 28, p. 664-669, 2005.

[11] U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, OFFICE OF FOSSIL ENERGY. National Energy Technology Laboratory. **Fuel cell Handbook**. 7. Ed. Morgantown, West Virginia. 2004.

[12] HOLADE, Y.; MORAIS, C.; SERVAT, K.; NAPPORN T. W.; KOKOH, B. Toward the Electrochemical Valorization of Glycerol: Fourier Transform Infrared Spectroscopic and Chromatographic Studies. **ACS Catal.** V. 3, p. 2403–2411, 2013.

- [13] SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemical and energy cogeneration. **Appl. Catal., B.** v.93, p.354-362, 2010.
- [14] FERNÁNDEZ, P. S.; MARTINS, M. E.; CAMARA, G. A. New insights about the electro-oxidation of glycerol on platinum nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes. **Electrochim. Acta**, v. 66. p. 180-187, 2012.
- [15] GIZ, M. J.; CAMARA, G. A. The ethanol electrooxidation reaction at Pt (111): The effect of ethanol concentration. **J. Electroanal. Chem**, v 625. p. 117-122, 2009.
- [16] CAMARA, G. A.; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. **J. Electroanal. Chem**, v. 578. p. 315–321, 2005.
- [17] ZALINEEVA, A.; SEROV, A.; PADILLA, M.; MARTINEZ, U.; ARTYUSHKOVA K.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C.; ATANASSOV, P. B. Self-Supported Pd<sub>x</sub>Bi Catalysts for the Electrooxidation of Glycerol in Alkaline Media. **J. Am. Chem. Soc.** v. 136. p. 3937–3945, 2014.
- [18] MARTINS, C. A.; GIZ, M. J.; CAMARA, G. A. Generation of carbon dioxide from glycerol: Evidences of massive production on polycrystalline platinum. **Electrochim. Acta.** v. 56. p. 4549–4553, 2011.
- [19] FERNÁNDEZ, P. S.; MARTINS, M. E.; MARTINS, C. A.; CAMARA, G. A. The electro-oxidation of isotopically labeled glycerol on platinum: New information on C–C bond cleavage and CO<sub>2</sub> production. **Electrochem. Commun.** v. 15. p. 14–17, 2012.
- [20] MARTINS, C. A.; FERNÁNDEZ, P. S.; TROIANI, H. E.; MARTINS, M. E.; CAMARA, G. A. Ethanol vs. glycerol: Understanding the lack of correlation between the oxidation currents and the production of CO<sub>2</sub> on Pt nanoparticles. **J. Electroanal. Chem.** v.717–718. p. 231–236, 2014.
- [21] GOMES, J. F.; TREMILIOSI-FILHO, G. Spectroscopic Studies of the Glycerol Electro-Oxidation on Polycrystalline Au and Pt Surfaces in Acidic and Alkaline Media. **Electrocatal.** v. 2. p. 96-105, 2011.
- [22] FERNÁNDEZ, P. S.; MARTINS, C. A.; MARTINS, M. E.; CAMARA, G. A. Electrooxidation of glycerol on platinum nanoparticles: Deciphering how the position of each carbon affects the oxidation pathways. **Electrochim. Acta.** v. 112. p. 686– 691, 2013.
- [23] KWON, Y.; BIRDJA, Y.; SPANOS, I.; RODRIGUEZ, P.; KOPER, M.T.M. Highly Selective Electro-Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone on Platinum in the Presence of Bismuth. **ACS Catal.** vol. 2. p. 759-764, 2012.
- [24] KWON, Y.; SCHOUTEN, K.J.P.; KOPER, M.T.M. Mechanism of the Catalytic Oxidation of Glycerol on Polycrystalline Gold and Platinum Electrodes. **ChemCatChem.** v. 3. p. 1176-1185, 2011.

- [25] LI, M.; ZHOU, W. P.; MARINKOVIC, N. S.; SASAKI, K.; ADZIC, R. R. The role of rhodium and tin oxide in the platinum-based electrocatalysts for ethanol oxidation to CO<sub>2</sub>. **Electrochim. Acta.** v. 104. p. 454–461, 2013.
- [26] ERINI, N.; LOUKRAKAM, R.; PETKOV, V.; BARANOVA, E. A.; YANG, R.; TESCHNER, D.; HUANG, Y.; BRANKOVIC, S. R.; STRASSER, P. Ethanol Electro-Oxidation on Ternary Platinum–Rhodium–Tin Nanocatalysts: Insights in the Atomic 3D Structure of the Active Catalytic Phase. **ACS Catal.** v. 4. p. 1859–1867, 2014.
- [27] SILVA-JUNIOR, L. C.; MAIA, G.; PASSOS, R. R.; SOUZA, E. A.; CAMARA, G. A.; GIZ, M. J.; Analysis of the selectivity of PtRh/C and PtRhSn/C to the formation of CO<sub>2</sub> during ethanol electrooxidation. **Electrochim. Acta.** v. 112. p. 612–619, 2013.
- [28] FERREIRA JR, R. S.; GIZ, M. J.; CAMARA, G. A. Influence of the local pH on the electrooxidation of glycerol on Palladium–Rhodium electrodeposits. **J. Electroanal. Chem.** v. 697. p. 15–20, 2013.
- [29] KOWAL, A.; LI, M.; SHAO, M.; SASAKI, K.; VUKMIROVIC, M. B.; ZHANG, J.; MARINKOVIC, N. S.; LIU, P.; FRENKEL, A. I.; ADZIC, R. R. Ternary Pt/Rh/SnO<sub>2</sub> electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO<sub>2</sub>. **Nat. Mater.** v. 8, p. 325. 2009.
- [30] LI, M.; KOWAL, A.; SASAKI, K.; MARINKOVIC, N.; SU, D.; KORACH, E.; LIU, P.; ADZIC, R. R. Ethanol oxidation on the ternary Pt–Rh–SnO<sub>2</sub>/C electrocatalysts with varied Pt:Rh:Sn ratios. **Electrochim. Acta.** v. 55, p. 4331–4338, 2010.
- [31] DE SOUZA, R. F. B.; PARREIRA, L. S.; RASCIO, D. C.; SILVA, J. C. M.; TEIXEIRA-NETO, E.; CALEGARO, M. L.; SPINACE, E. V.; NETO, A. O.; SANTOS, M. C.J. Study of ethanol electro-oxidation in acid environment on Pt<sub>3</sub>Sn/C anode catalysts prepared by a modified polymeric precursor method under controlled synthesis conditions. **J. Power Sources.** v. 195. p. 1589–1593, 2010.
- [32] MEIER, J.C.; GALEANO, C.; KATSOUNAROS I.; WITTE, J.; BONGARD, H.J.; TOPALOV, A.A.; BALDIZZONE, C.; MEZZAVILLA, S.; SCHÜTH, F.; MAYRHOFER, K. J. J. Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts. **Beilstein J. Nanotechnol.** v. 5. p. 44–67, 2014.
- [33] ANTOLINI, E. Iridium as Catalyst and Cocatalyst for Oxygen Evolution/Reduction in Acidic Polymer Electrolyte Membrane Electrolyzers and Fuel Cells. **ACS Catal.** v. 4. p. 1426–1440, 2014.
- [34] WESSELMARK, M., WICKMAN, B., LAGERGREN, C., LINDBERGH, G. The impact of iridium on the stability of platinum on carbon thin-film model electrodes. **Electrochim. Acta.** v. 111. p. 152– 59, 2013.
- [35] 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 Catal.** v. 2. p. 1765–1772, 2012.

- [36] RIBEIRO, J., DOS ANJOS, D.M., KOKOH, K.B., COUTANCEAU, C., LÉGER, J.-M., OLIVI, P., ANDRADE, A.R. de, TREMILIOSI-FILHO, G. Carbon-supported ternary PtSnIr catalysts for direct ethanol fuel cell. **Electrochim. Acta.** v. 52. p. 6997–7006, 2007.
- [37] EHAB, N.; SAWY, E. MOLERO, H. M.; BIRSS, V. I. Methanol Oxidation at Porous Co-Electrodeposited Pt-Ir Thin Films. **Electrochim. Acta.** v. 117. p. 202– 210, 2014.
- [38] PRABHURAM, J., WANG, X., HUI, C.L., HSING, I.-M. Synthesis and Characterization of Surfactant-Stabilized Pt/C Nanocatalysts for Fuel Cell Applications. **J. Phys. Chem. B.** v. 107 (40). p. 11057–11064, 2003.
- [39] CHEN, W.X., LEE, J.Y., LIU, Z. Microwave-assisted synthesis of carbon supported Pt nanoparticles for fuel cell applications. **Chem. Commun.** v. 21. p. 2588-2589, 2002.
- [40] HOLBY, E.F., SHENG, W., SHAO-HORN, Y., MORGAN, D. Pt nanoparticle stability in PEM fuel cells: influence of particle size distribution and crossover hydrogen. **Energy & Environmental Science.** v. 2. p. 865 -871, 2009.
- [41] ROJAS, S., GARCÍA-GARCÍA, F. J., JARAS, S., MARTÍNEZ-HUERTA, M., FIERRO, J. L. G., BOUTONNET, M. Preparation of carbon supported Pt and PtRu nanoparticles from microemulsion: Electrocatalysts for fuel cell applications. **Appl. Catal. A: General.** v. 285. p. 24-35, 2005.
- [42] FANG, B., CHAUDHARI, N.K., KIM, M.-S., KIM, J.H., YU, J.-S. Homogeneous deposition of platinum nanoparticles on carbon black for proton exchange membrane fuel cell. **J. Am. Chem. Soc.** v. 131. p. 15330, 2009.
- [43] ZHANG, JiuJun. PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications. **Springer Science & Business Media.** p. 468, 2008.
- [44] SUN, Y., YIN, Y., MAYERS, B. T., HERRICKS, T., XIA, Y. Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO<sub>3</sub> with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinyl pyrrolidone). **Chem. Materials.** v. 14. p. 4736-4745, 2002.
- [45] ZANCHET, D., HALL, B. D., UGARTE, D. Structure population in thiol-passivated gold nanoparticles. **J. Phys. Chem. B.** v. 104, n. 47. p. 11013-11018, 2000.
- [46] ZANCHET, D. Nanopartículas de ouro coloidais: estudo de modificações estruturais e formação de supercristais auto-organizados. Tese de Doutorado, **IFGW-Unicamp**, 1999.
- [47] ZANCHET, D., TOLENTINO, H., MARTINS ALVES, M. C., ALVES, O. L., UGARTE, D., Inter-atomic distance contraction in thiol-passivated gold nanoparticles. **Chem. Physics Letters.** v. 323. n. 1-2. p. 167-172, 2000.
- [48] ZANCHET, D., MORENO, M. S., UGARTE, D. Anomalous packing in thin nanoparticle supercrystals. **Physical Review Letters.** v. 82. n. 26. p. 5277-5280, 1999.
- [49] CHEN, M.; XING, Y. Polymer-Mediated Synthesis of Highly Dispersed Pt Nanoparticles on Carbon Black. **Langmuir.** v. 21. p. 9334, 2005.

- [50] COUTANCEAU, C.; BARANTON, S.; NAPPORN, T. W. Platinum Fuel Cell Nanoparticle Syntheses: Effect on Morphology, Structure and Electrocatalytic Behavior. **The Delivery of Nanoparticles**, Dr. Abbass A. Hashim (Ed.), 2012.
- [51] SONG, S.; WANG, Y.; SHEN, P. K. Pulse-microwave assisted polyol synthesis of highly dispersed high loading Pt/C electrocatalyst for oxygen reduction reaction. **J. Power Sources**. v. 170. p. 46-49, 2007.
- [52] ARMAENDARIZ, V.; MARTINS, C. A.; TROIANI, H. E.; OLIVEIRA, L. C. S. de; STROPA, J. M.; CAMARA, G. A.; MARTINS, M. E.; FERNÁNDEZ, P. S. **Electrocatal**. v. 5. p. 279-287, 2014.
- [53] SKOOG, D. A. H. F. J. N. T. A. **Princípios de análise instrumental**. Porto Alegre, 2002. Cap.14, p.300-3160.
- [54] WANG, J. Analytical Electrochemistry. **Wiley-VCH**, p.250, 2006.
- [55] SKOOG, D.A. et al. Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª ed. Norte-Americana, **Thomson Learning Ltda**, 2006.
- [56] PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Rev. Virtual Quim**. v. 5. p. 516-537, 2013.
- [57] SAWYER, D. T. et al. **Electrochemistry for Chemists**. 2ª Ed., John Wiley & Sons Inc., EUA, 1995, 528p.
- [58] BRETT, M. A.; BRETT, A. M. O.; Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações. New York: **Oxford**, 1996. p, 91.
- [59] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; Electrochemical Methods. New York: **Wiley**, 1980; v. 316, p. 119.
- [60] EGERTON, R. F., Physical principles of electron microscopy. Nova York: **Springer**, 2008.
- [61] PADILHA, A. F. Microscopia Eletrônica de Transmissão. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da **EPUSP**. Acesso em: 03 de outubro de 2014.
- [62] DING, Y. **Fundamental Theory of Transmission Electronic Microscopy**. Disponível em: <http://www.nanoscience.gatech.edu/zlwang/research/tem.html>. Acesso em: 29 de setembro de 2014.
- [63] WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopy**. Chapter 3. 2009. Disponível em: <http://link.springer.com/book/10.1007%2F978-0-3876501-3>. Acesso em: 29 de setembro de 2014.
- [64] JEM 2010 ELECTRON MICROSCOPY Instructions, cap. 1. Disponível em: [http://www.materials.uoc.gr/~garmatas/TEM/JEM2100\\_manual.pdf](http://www.materials.uoc.gr/~garmatas/TEM/JEM2100_manual.pdf). Acesso em: 10 de setembro de 2014.

[65] CORBARI, L.; CAMBON-BONAVITA, C. M.-A.; LONG, G. J.; GRANGJEAN, F.; ZBINDEN, M.; GAILL, F.; COMPERE, P. Iron oxide deposits associated with the ectosymbiotic bacteria in the hydrothermal vent shrimp *Rimicaris exoculata*. **Biogeosciences**. p. 1295–1310, 2008.

[66] WILLIAMS, D. B.; BARRY-CARTER, C. *Trasmisión electrónica de rayos X*. **Plenum Press**. New York and London. 1ª ed. cap. 32, 1996.

[67] **Técnicas de análises**. Disponível em:  
[http://www2.dbd.pucrio.br/pergamum/tesesabertas/0721806\\_2012\\_cap\\_4.pdf](http://www2.dbd.pucrio.br/pergamum/tesesabertas/0721806_2012_cap_4.pdf). Acesso em: 20 de setembro de 2014.

[68] JENKINS, R; SNYDER, R. L. *Introduction to X-ray powder diffraction*. **John Wiley**. p. 403, 1996.

[69] KAHN, H. **Difração de Raios X**. Disponível em:  
<http://www.ciul.ul.pt/~luisa/PLDTR/DIFRACCAO.pdf>. Acesso em: 20 de novembro 2014.

[70] WEST, A. R. *Solid State Chemistry and its Applications*. **John Wiley**. New York. p. 732, 1984.

## Capítulo 2

### 2 Avaliação da estabilidade e atividade eletrocatalítica das nanopartículas frente a eletro-oxidação de glicerol

#### 2.1 Metodologia

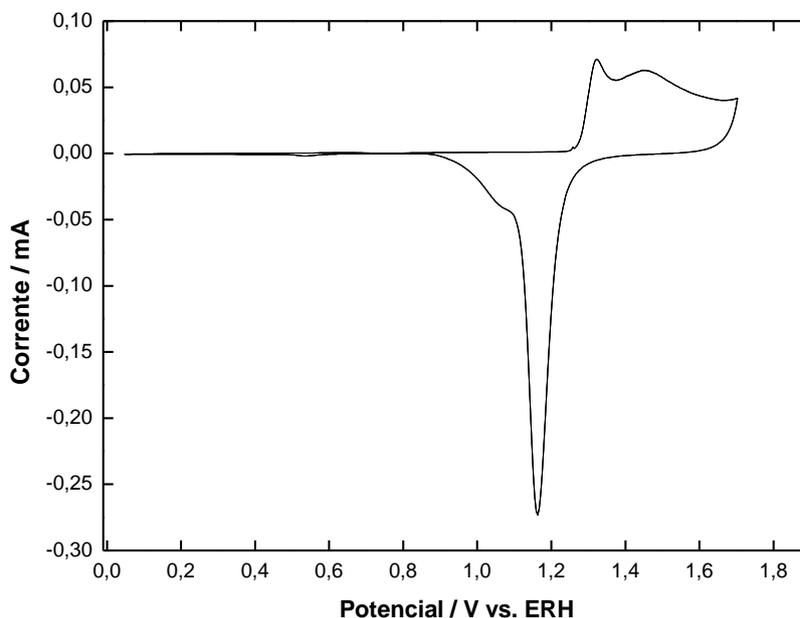
##### 2.1.1 Síntese das nanopartículas

As NPs metálicas dispersas sobre carbono, foram sintetizadas utilizando o método de poliol assistido por micro-ondas [1] com pequenas modificações. Resumidamente, quantidades adequadas de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{IrCl}_3$ , poliacrilato de sódio (PA) e 20 mL de solução 3:1 de EG: água foram misturados em banho de ultrassom durante 5 minutos, seguido pela adição de carbono Vulcan XC72<sup>®</sup> e banho ultrassônico por mais 30 min. A razão atômica nominal de Pt:Ir foi ajustada para 100:0, 75:25, 50:50, 25:75 e 0:100. A relação PA/metál foi ajustada para 5 na tentativa de obter nanopartículas bem dispersas pelo método rápido assistido por micro-ondas [1] e a proporção de metal foi ajustada para 40% em relação ao carbono. A dispersão foi aquecida durante 30 s, usando um forno de micro-ondas doméstico de potência 800 W. As dispersões de nanopartículas foram lavadas com água deionizada e centrifugada 5 vezes para eliminar resíduos de síntese e finalmente secou-se em estufa sob 60 °C durante 24 h, resultando em pós nanoparticulados. O preparo do eletrodo decorado com Rh será descrito mais adiante.

##### 2.1.2 Preparação dos eletrodos e medidas eletroquímicas

As dispersões foram preparadas pela adição de 1 mg do catalisador em pó em um recipiente com 50  $\mu\text{L}$  de Nafion<sup>®</sup> (Aldrich 5% v / v) e 2 mL de água. Em seguida, a dispersão foi mantida em banho ultrassônico durante 20 min e uma alíquota de 150  $\mu\text{L}$  da tinta foi imobilizada sobre um eletrodo de 0,98  $\text{cm}^2$  (disco de Au polido mantido a  $50 \pm 2$  °C), seguido de 50  $\mu\text{L}$  de solução de Nafion<sup>®</sup> diluído (1 mL de Nafion<sup>®</sup> 5%: 20 mL de 2-propanol). Antes de estudar os catalisadores, o disco de Au foi cuidadosamente limpo com acetona, 2-propanol e água em banho de ultrassom, seguido de uma limpeza eletroquímica entre 0,05 e 1,75 V. Em seguida, o perfil do Au foi registrado. A Figura 2.1 mostra um perfil representativo do disco de Au (em configuração de menisco).

**Figura 2.1** – Perfil eletroquímico do eletrodo de ouro em configuração de menisco realizado entre 0,05 e 1,7 V a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  em  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

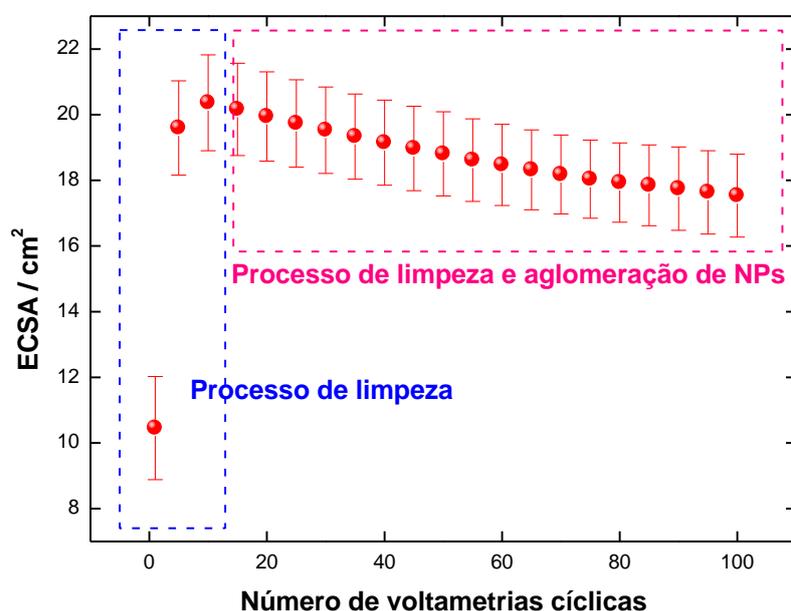


Os experimentos eletroquímicos foram realizados na ausência de oxigênio (solução saturada de  $\text{N}_2$ ) utilizando uma célula convencional de três eletrodos em  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ligada a um potenciostato/galvanostato  $\mu\text{Autolab}$ . As NPs depositadas sobre o eletrodo de Au foram usadas como eletrodo de trabalho, um eletrodo de Pt de elevada área foi utilizado como contra-eletrodo e um eletrodo reversível de hidrogênio como referência. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . A caracterização eletroquímica dos catalisadores foi feita em  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  no intervalo de potencial entre 0,05 e 1,45 V a  $0,05 \text{ V s}^{-1}$ . A eletroatividade dos catalisadores foram avaliadas em solução de  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de glicerol, com varreduras de  $0,05 \text{ V s}^{-1}$ , utilizando as seguintes faixas de potenciais: entre 0,05 e 1,45 V para eletrodos de  $\text{PtIrO}_x/\text{C}$  e entre 0,05 a 1,35 V para NPs de  $\text{PtIrO}_x/\text{C}$  decoradas com Rh, iniciando em 0,12 V. O potencial de 0,12 V foi utilizado para evitar a redução de glicerol a propano [2]. O potencial máximo foi ajustado para 1,35 V para os eletrodos decorados com Rh, conforme a literatura [3]. As densidades de corrente ( $j$ ) são mostradas como um quociente entre a corrente e a área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA, do inglês, *electrochemically active surface area*), considerando a densidade de carga de dessorção de uma monocamada de hidrogênio com  $210 \text{ } \mu\text{C por cm}^2$ .

### 2.1.3 Limpeza e condicionamento da superfície do catalisador.

O método de síntese de nanopartículas assistido por micro-ondas é simples, rápido e produz NPs bem dispersas. No entanto, as NPs contêm resíduos de síntese que permanecem na superfície metálica. Neste sentido, aplicou-se um protocolo de limpeza eletroquímica [1]. Neste método, o eletrodo de trabalho é ciclado várias vezes entre os potenciais de formação e redução de óxidos. Neste trabalho, o protocolo de limpeza tem o papel adicional de produzir  $\text{IrO}_x$  estáveis. Foram realizados 100 ciclos entre 0,05 e 1,45 V na tentativa de limpar e de condicionar a superfície do eletrodo. Como amplamente difundido na literatura, esse processo induz alguma aglomeração [4]. Neste sentido, a ECSA de Pt/C sintetizadas pelo presente método foi monitorada e a curva apresentou um aumento inicial até o ciclo 10, seguido por uma ligeira diminuição, como mostra a Figura 2.2.

**Figura 2.2** - Área superficial para a amostra de Pt/C durante 100 ciclos voltamétricos. Medida realizada em  $\text{HClO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  entre 0,05 e 1.45V a 0,1  $\text{V s}^{-1}$ .



Tal comportamento pode ser entendido como um processo de limpeza (durante o aumento inicial da ECSA) e uma aglomeração suave (durante os ciclos subsequentes) [5].

Aproximadamente 10 ciclos parecem ser suficientes para uma limpeza razoável da superfície do eletrodo com o mínimo de aglomeração, mas não é suficiente para a produção de uma superfície estável de  $\text{IrO}_x$  (como mostrado no item 2.2.3). Portanto, definimos como

protocolo de limpeza e condicionamento a realização de 100 ciclos, que representam aproximadamente 14% de perda de área. Este protocolo foi seguido para todos os catalisadores, como discutido a seguir.

#### 2.1.4 Caracterização física dos materiais

As NPs foram caracterizadas por TEM e HRTEM, em um equipamento Philips CM 200, que opera com um cristal de LaB<sub>6</sub> em 200 keV. O diâmetro médio das nanopartículas foi determinado utilizando o software AxioVision SE64 Rel.4.9.1.

A estrutura cristalográfica das nanopartículas foi investigada por difração de raios-X (DRX), em um difratômetro de pó Siemens modelo D5000, equipado com uma fonte de raios-X Cu-K $\alpha$  monocromática. Dados de difração foram coletados em 2 $\theta$  entre 5-90°.

A composição química dos catalisadores foi determinada usando um detector EDX, acoplado a um microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL JSM6380-LV. As medidas de EDX foram realizadas em triplicata.

## 2.2. Resultados e discussão

### 2.2.1 Caracterização física

A composição atômica real das NPs determinada por EDX e os respectivos desvios padrão estão resumidos na Tabela 1.

**Tabela 1** – Composição atômica real dos catalisadores de PtIrO<sub>x</sub>/C determinada por energia dispersiva de raios-X e seus respectivos nomes.

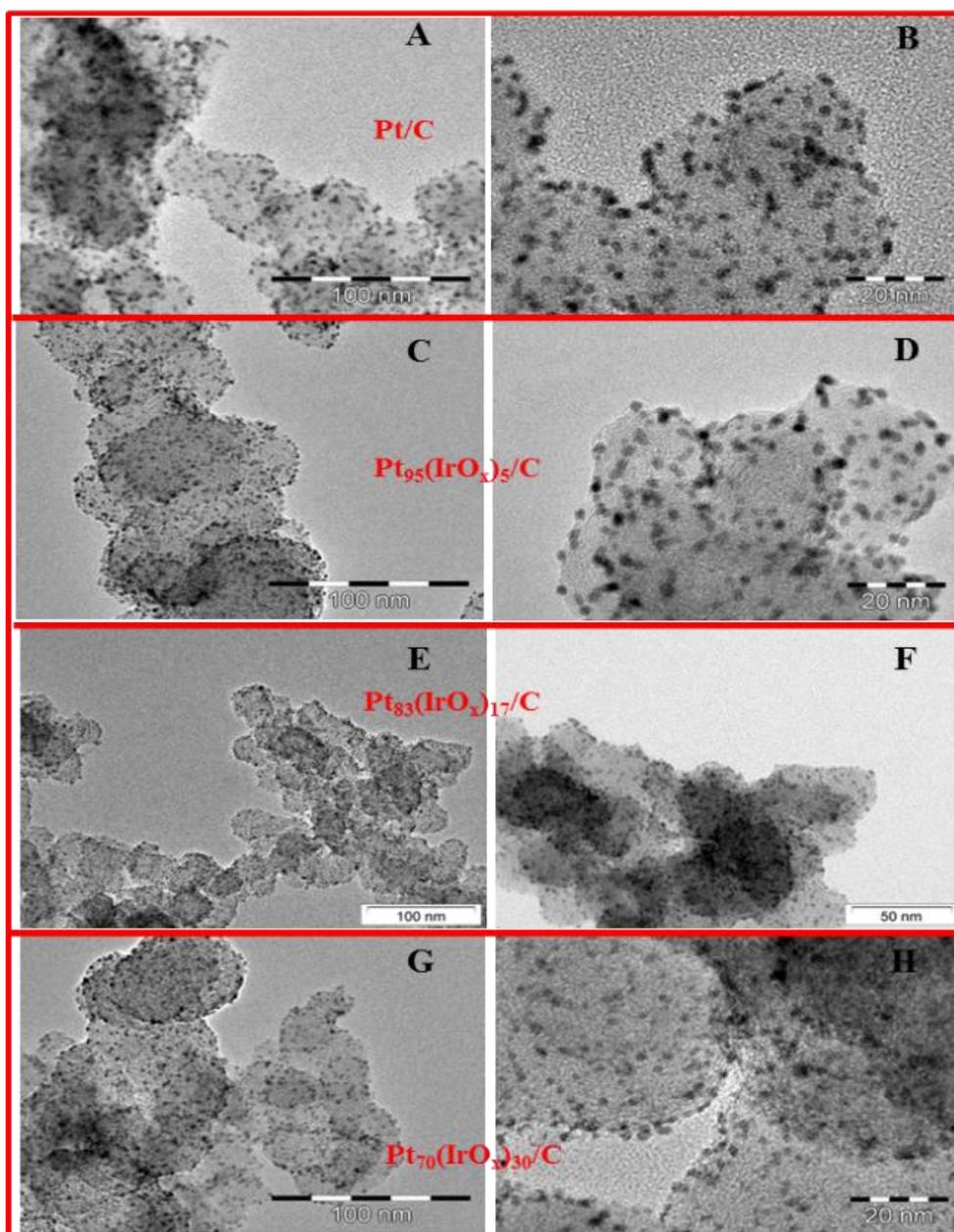
Composição atômica nominal (at%)		Composição atômica real (at%)			Nome da amostra
Pt	Ir	Pt	Ir	SD	
<b>75</b>	<b>25</b>	94.6	5.4	± 0.7	<b>Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C</b>
<b>50</b>	<b>50</b>	83.0	17.0	± 2.5	<b>Pt<sub>83</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>17</sub>/C</b>
<b>25</b>	<b>75</b>	70.6	29.4	± 1.4	<b>Pt<sub>70</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>30</sub>/C</b>

As composições reais são diferentes das nominais. O agente redutor brando e o tempo reduzido de síntese podem contribuir para essa discrepância. No entanto, o IrO<sub>x</sub>/C puro tem atividade não detectável para GEOR, por isso, optou-se por trabalhar com estes catalisadores

multi-metálicos de rápida obtenção. A partir deste ponto, as NPs serão denominados de acordo com sua composição real: Pt/C, Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C, Pt<sub>83</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>17</sub>/C, Pt<sub>70</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>30</sub>/C e IrO<sub>x</sub>/C.

A morfologia e a distribuição das NPs sobre o suporte são apresentados na Figura 2.3. As NPs de Pt sintetizadas pelo método poliol assistido por micro-ondas são bem distribuídas ao longo do suporte de carbono. As NPs de Pt (Figura 2.3 A-B) e de Pt<sub>1-w</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>w</sub>/C (Figura 2.3 C-H) não possuem morfologia uniformemente definida, embora elas sejam predominantemente esféricas. As NPs apresentam pequenas regiões isoladas de aglomeração, principalmente para Pt/C (Figura 2.3A).

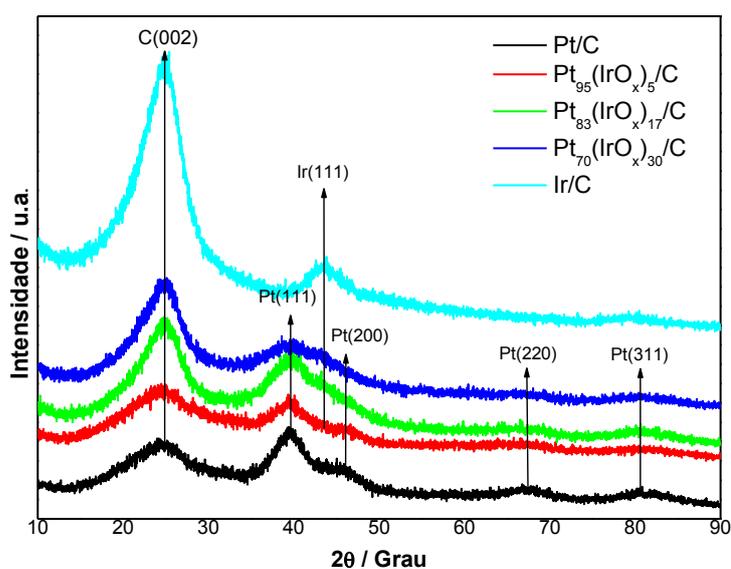
**Figura 2.3** – Micrografias de TEM de Pt/C (A e B), Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C (C e D), Pt<sub>83</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>17</sub>/C (E e F) e Pt<sub>70</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>30</sub>/C (G e H).



O diâmetro médio das NPs foi investigado através da contagem de 200 partículas a partir de um conjunto de microfotografias de alta resolução para cada catalisador. Os tamanhos médios foram de  $2,4 \pm 0,5$  nm para Pt/C;  $2,3 \pm 0,4$  nm para Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C;  $2,2 \pm 0,3$  nm para Pt<sub>83</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>17</sub>/C; e de  $2,2 \pm 0,5$  nm para Pt<sub>70</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>30</sub>/C. Todos os catalisadores apresentaram tamanho e morfologia similares. As micrografias de TEM e HRTEM da amostra de IrO<sub>x</sub>/C não apresentaram qualquer definição clara de NPs metálicas. Por isso, não foi possível a determinação do diâmetro médio dessas NPs. Este resultado sugere que as NPs de IrO<sub>x</sub>/C e uma certa quantidade de Ir/C, são extremamente pequenas, como relatado anteriormente [6-8].

Embora as micrografias de IrO<sub>x</sub>/C não forneçam qualquer informação, a caracterização por EDX (Tabela 1) e as medidas de DRX garantem que uma certa quantidade de Ir<sup>3+</sup> foi reduzido a partículas de irídio, como mostra a Figura 2.4. Todos os perfis de difração de raios-X dos nanomateriais em diferentes composições apresentam o pico (002) correspondente à reflexão da estrutura do carbono Vulcan XC72® [9,10]. Os perfis de difração apresentam picos largos em todos os casos, o que pode ser atribuído ao tamanho muito pequeno das partículas [6-8]. Apesar da baixa definição dos picos, podemos identificar claramente os picos (111), (200), (220) e (311) correspondentes as reflexões da estrutura da Pt [11], como mostra a curva preta na Figura 2.4.

**Figura 2.4** – Difratoogramas de Pt/C (curva preta), Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C (curva vermelha), Pt<sub>83</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>17</sub>/C (curva verde), Pt<sub>70</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>30</sub>/C (curva azul) e IrO<sub>x</sub>/C (curva ciano).



O catalisador de irídio apresenta um pico em  $2\theta \sim 43^\circ$ , que corresponde à reflexão Ir(111) [12]. Neste ponto, vale ressaltar que, embora não possamos detectar as NPs de Ir através de TEM, alguma aglomeração de Ir pode produzir o pico de reflexão mostrado por DRX. Utilizando o pico correspondente a reflexão Ir(111) na equação de Scherrer [13], obtém-se um tamanho médio de cristalito de 1,9 nm, o que justifica a ausência da partícula nas micrografias. A possibilidade de formação de óxidos de irídio durante a síntese não pode ser ignorada, mesmo que não haja nenhum pico de  $\text{IrO}_x$  no DRX. O tamanho da partícula de óxido de irídio pode ser a razão para a falta de picos característicos. A presença de ar no sistema reacional durante a síntese reforça a teoria de formação  $\text{IrO}_x/\text{C}$  enquanto que uma síntese livre de oxigênio leva à formação de partículas de irídio metálico [14].

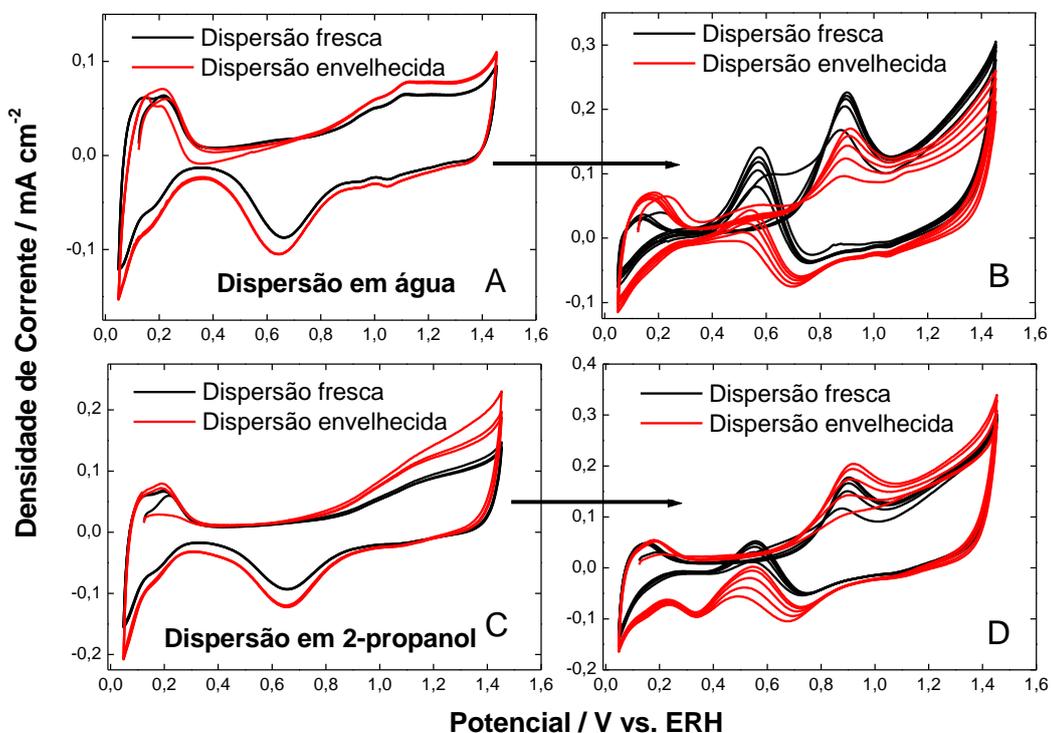
A caracterização eletroquímica também sugere a presença de irídio principalmente na forma de óxido (discutido na seção 2.2.3). O pico de Ir (111) se torna mais intenso quando mais Ir é introduzido na estrutura cristalina das nanopartículas de  $\text{Pt}_{1-w}(\text{IrO}_x)_w/\text{C}$ , como mostra a ordem crescente de aumento de Ir na curva em vermelho, verde e azul, respectivamente, na Figura 2.4.

### 2.2.2 Estabilidade da dispersão de nanopartículas

A fim de avaliar a estabilidade da dispersão em relação ao tempo de preparo e utilização, foram feitos experimentos de GEOR no momento e após 8 dias de preparo da dispersão em água e em 2-propanol. A figura 2.5, mostra os resultados para amostras de NPs  $\text{Pt}_{83}\text{Ir}_{17}/\text{C}$  avaliadas em dispersões aquosa e alcoólica.

Ambas dispersões mostraram comportamentos eletroquímicos distintos após oito dias de preparo, o que é um indício de alguma modificação superficial. O aumento da corrente capacitiva é proporcional ao envelhecimento da dispersão (figuras 2.5 A e C). Observando as figuras 2.5 B e D, verificamos que a densidade de corrente na GEOR é maior para a dispersão em água em relação a dispersão em 2-propanol, assim como para a dispersão fresca em relação a dispersão envelhecida. Na dispersão em 2-propanol envelhecida surge um pico de redução em aproximadamente 0,4 V, o mesmo não ocorre para a dispersão em água. A presença desse pico catódico na dispersão alcoólica, o qual ainda não conseguimos explicar, nos fez optar por trabalhar com a dispersão aquosa. Adicionalmente, os resultados sugerem que devemos utilizar dispersões recém-preparadas para evitar perda de atividade catalítica. No entanto, mais estudos relacionados a estabilidade física das NPs sintetizadas em meio ácido ainda são necessários.

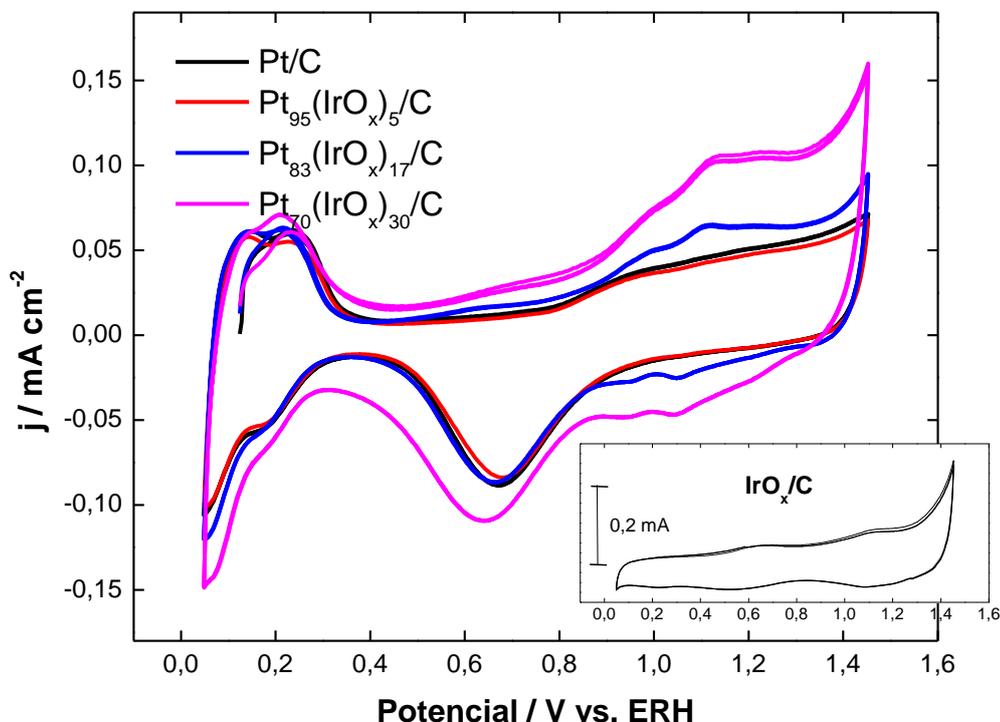
**Figura 2.5** – Avaliação da estabilidade das dispersões preparadas em água e em 2-propanol em  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (A e C) +  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de glicerol (B e D) entre  $0,05$  e  $1,45 \text{ V}$  a  $0,05 \text{ V s}^{-1}$ .



### 2.2.3 Caracterização eletroquímica dos catalisadores de $\text{PtIrO}_x/\text{C}$

A Figura 2.6 mostra os perfis eletroquímicos dos catalisadores após a limpeza e condicionamento da superfície. A amostra de  $\text{Pt}/\text{C}$  mostra o comportamento eletroquímico característico em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HClO}_4$ , com região de adsorção/dessorção hidrogênio entre  $0,05$  e  $0,32 \text{ V}$ , formação de óxidos de Pt (a partir de  $\sim 0,80 \text{ V}$ ) e redução dos óxidos de Pt em  $\sim 0,67 \text{ V}$ . A adição de  $\text{IrO}_x$  na estrutura afeta a região de adsorção/dessorção de hidrogênio, como mostram as curvas em vermelho e azul da Figura 2.6, para 5 e 17% de  $\text{IrO}_x$  no catalisador, respectivamente. A presença de 5 e 17% de  $\text{IrO}_x$  modificam a região de óxido de Pt nos eletrodos. O potencial de início da formação de óxidos de superfície é atrasado e um novo par de formação/redução de óxidos surge em  $\sim 1,12$  e  $1,04 \text{ V}$ , o que é mais evidente para  $\text{Pt}_{70}(\text{IrO}_x)_{30}/\text{C}$ , como mostra a curva magenta na Figura 2.6. Além disso, a região de corrente capacitiva torna-se mais ampla com a presença de óxidos irreversíveis.

**Figura 2.6** – Comportamento eletroquímico de Pt/C (preto), Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C (vermelho), Pt<sub>83</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>17</sub>/C (azul), Pt<sub>70</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>30</sub>/C (magenta) e IrO<sub>x</sub>/C (inserção) em HClO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> entre 0,05 e 1,45 V a 0,05 V s<sup>-1</sup>.



Além disso, a presença de IrO<sub>x</sub> desloca o pico de redução do óxido metálico para um potencial mais negativo, atingindo 0,64 V para a Pt<sub>70</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>30</sub>/C.

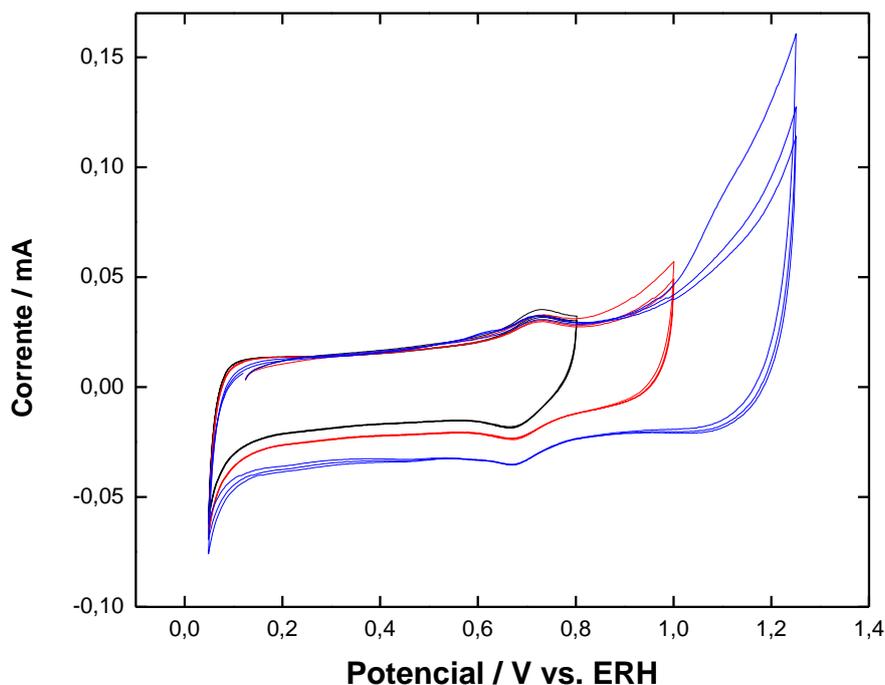
A resposta eletroquímica do IrO<sub>x</sub> é apresentada na inserção da Figura 2.6, que mostra a ausência da região de hidrogênio e os pares redox de IrO<sub>x</sub>. Estas características estão ausentes no perfil de Pt/C, mas podem ser claramente visualizadas em materiais contendo Ir. Assim, fica claro que os catalisadores preparados contêm óxidos de Ir. O Apêndice A ilustra o preparo de tal superfície através da ciclagem dos eletrodos entre 0,05 e 1,45 V, como já relatado por Podlovchenko *et al.* [15].

O decaimento da corrente da região de adsorção/dessorção de hidrogênio e o aparecimento de dois grupos de picos redox indicam passivação [16]. A região de adsorção/dessorção de hidrogênio é quase ausente desde o início do condicionamento para a amostra de IrO<sub>x</sub>/C, o que sugere que este método de síntese produz principalmente óxidos de Ir (Apêndice A). Os picos redox em aproximadamente 0,7 e 1,2 V parecem corresponder ao óxido de Ir(III)/(IV) e aos processos redox de Ir(IV)/(V, VI), respectivamente [17]. Após alguns ciclos, parte do IrO<sub>2</sub> produzido não é reconvertido à espécie reduzida, e mantém-se como IrO<sub>x</sub>. A camada de óxido de Ir(IV) gerada no ambiente eletroquímico é conhecida por exibir uma

estrutura porosa [18], o que pode facilitar o acesso à nanopartícula metálica adjacente e modificar a resposta eletroquímica.

É sabido que os íons perclorato em solução de  $\text{HClO}_4$  podem se reduzir a  $\text{Cl}^-$  e envenenar uma ampla variedade de eletrodos. Embora existam evidências da formação de  $\text{Cl}^-$  em superfícies de Pt, Rh e Ru [19], uma atenção especial tem sido dada para o uso de Ir como um catalisador na presença de íons perclorato [19,20]. Na tentativa de evitar a contaminação dos eletrodos de Ir por íons cloreto, Strasser *et al.* realizaram uma caracterização eletroquímica em meio de ácido sulfúrico antes de avaliar a eletroatividade deste catalisador [21]. Do mesmo modo, foram realizadas voltametrias cíclicas com o eletrodo de  $\text{IrO}_x/\text{C}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (Figura 2.7) e, não surpreendentemente, a resposta foi similar a observada em  $\text{HClO}_4$ , basicamente porque as NPs se encontram na forma de óxidos. A região adsorção/dessorção de hidrogênio está ausente em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mesmo limitando o potencial máximo a  $0,8 \text{ V}$ . Além disso, uma possível presença de  $\text{Cl}^-$  em solução iria influenciar todos os catalisadores da mesma maneira, logo, parece razoável desconsiderar essa variável na presente discussão.

**Figura 2.7** – Voltamogramas cíclicos de NPs de  $\text{IrO}_x/\text{C}$  em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entre  $0,05 \text{ V}$  e  $0,8 \text{ V}$  (curva preta),  $1,0 \text{ V}$  (curva a vermelho) e  $1,25 \text{ V}$  (curva azul) a  $0,05 \text{ V s}^{-1}$ .

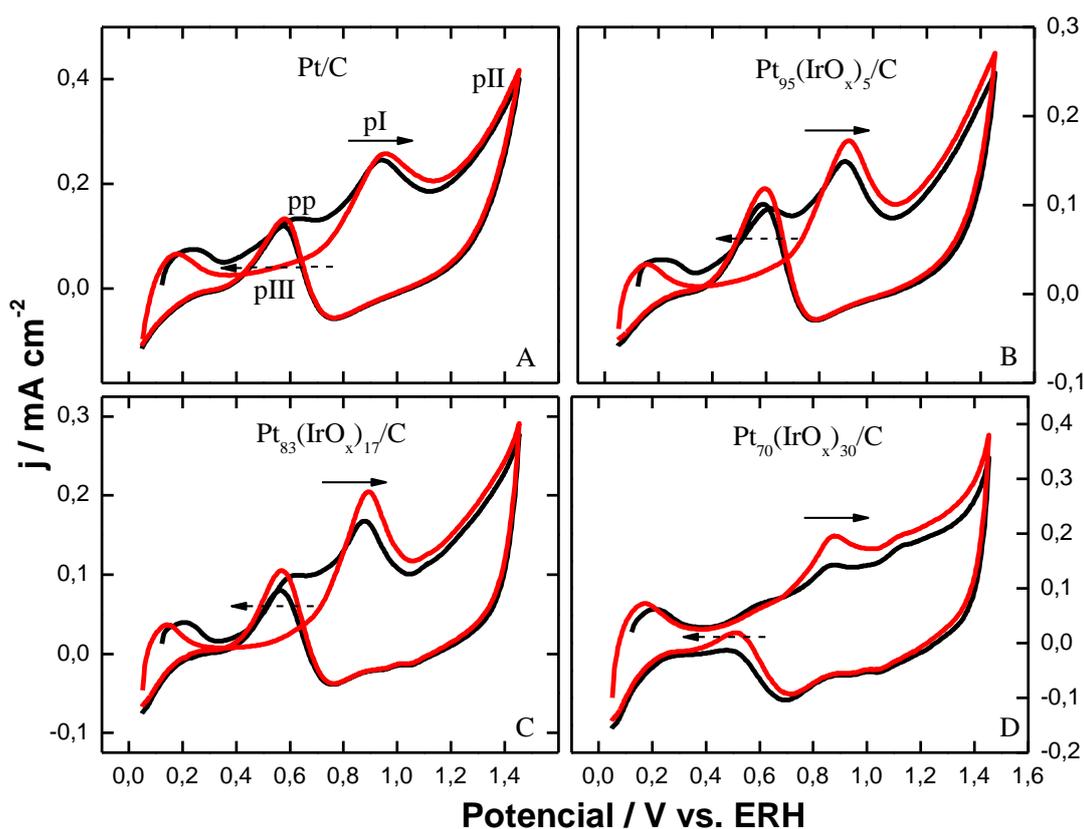


Agora, considerando-se os catalisadores acima mencionados, será apresentada a influência do  $\text{IrO}_x$  sobre a atividade das NPs de Pt/C na GEOR.

#### 2.2.4 A eletro-oxidação de glicerol em superfícies $\text{PtIrO}_x/\text{C}$

A Figura 2.8A mostra um perfil eletroquímico da GEOR sobre Pt/C em  $\text{HClO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ . A discussão detalhada sobre a eletro-oxidação de glicerol em Pt policristalina [22], monocristalina [23] e sobre NPs de Pt/C [5] pode ser vista em trabalhos anteriores. Neste trabalho, foram discutidas algumas peculiaridades das NPs de Pt/C sintetizadas pelo método rápido de síntese assistido por micro-ondas.

**Figura 2.8** – Primeiro (curva preta) e segundo (curva vermelha) voltamogramas cíclicos de NPs de A. Pt/C, B.  $\text{Pt}_{95}(\text{IrO}_x)_5/\text{C}$ , C.  $\text{Pt}_{83}(\text{IrO}_x)_{17}/\text{C}$ , D.  $\text{Pt}_{70}(\text{IrO}_x)_{30}/\text{C}$  em  $\text{HClO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  + 0,2 mol  $\text{L}^{-1}$  de glicerol entre 0,05 e 1,45 V a 0,05  $\text{V s}^{-1}$ .



As NPs de Pt/C apresentam quatro picos anódicos no primeiro ciclo (curva preta da Figura 2.8A). Durante a varredura no sentido positivo de potenciais existem três picos: o primeiro em  $\sim 0,6$  V (pp), um pico largo em  $\sim 0,9$  V (pI), seguido por um aumento de corrente

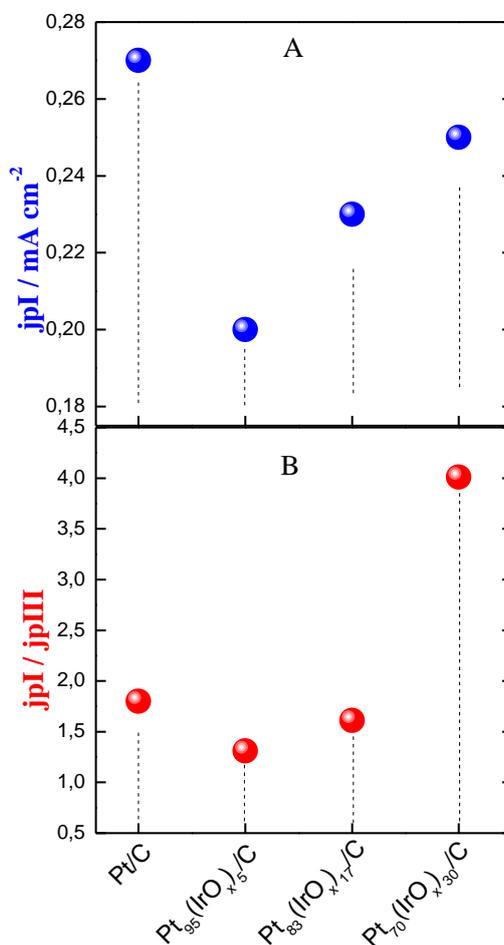
(pII). O pI é provavelmente formado por dois picos que se sobrepõem, os quais são mais evidentes sobre Pt *bulk* [22], sobretudo com a orientação (111) [23] e pouco definidos para NPs de Pt [5]. As correntes diminuem durante a varredura inversa, chegando a valores insignificantes em 1,1 V. Por fim, uma reativação brusca da superfície é observada, formando um pico em  $\sim 0,65$  V (pIII).

O segundo ciclo (curva vermelha da Figura 2.8A) difere claramente do primeiro. Basicamente, o pp está ausente durante o segundo ciclo. Um comportamento semelhante foi relatado anteriormente por Fernández *et al.* [24]. Além disso, o comportamento do primeiro e segundo ciclos da GEOR exibe algumas diferenças quando se compara a reação em *bulk* e NPs. O pI parece ocorrer com atraso no segundo ciclo em Pt *bulk* [22], enquanto que o atraso observado para NPs de Pt/C é menor.

Em geral, as densidades de corrente da GEOR são maiores sobre Pt/C do que em catalisadores de PtIrO<sub>x</sub>/C (Figura 2.8). Não foram observados sinais de oxidação de glicerol em nanopartículas de IrO<sub>x</sub>/C, indicando baixa eletroatividade. Este resultado é consistente com o trabalho de Chen *et al.*, onde o catalisador de Ir não apresentou nenhuma atividade para a oxidação do ácido fórmico em meio de HClO<sub>4</sub> [25]. A presença de IrO<sub>x</sub> nos catalisadores binários modifica claramente a oxidação de glicerol. O pp se torna mais intenso para Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C, bem como o pIII (Figura 2.8B). As densidades de corrente dos pp e pIII diminuem para Pt<sub>83</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>17</sub>/C (Figura 2.8C). A superfície de Pt<sub>70</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>30</sub>/C apresenta um pp insignificante e o pI e pII menores (Figura 2.8D), o que sugere que a alta concentração de IrO<sub>x</sub> é prejudicial para GEOR. A maior razão pp/pI ocorre para Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C, durante o primeiro ciclo, o que sugere que o IrO<sub>x</sub> desempenha um papel importante na etapa de adsorção/oxidação de glicerol. Além disso, o IrO<sub>x</sub> não tem a capacidade de deslocar o potencial de início do pI para um potencial mais negativo (Figura 2.8 e Apêndice B).

O primeiro ciclo é certamente peculiar e o perfil torna-se praticamente estável a partir do segundo ciclo em diante [24]. Neste sentido, foram comparados os parâmetros eletroquímicos do quinto ciclo da GEOR sobre os catalisadores, tal como mostra a Figura 2.9 (os respectivos voltamogramas são mostrados no Apêndice B).

**Figura 2.9** – Análise das densidades de corrente dos catalisadores. Dados coletados a partir do 5º ciclo da eletro-oxidação de  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1} + 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de glicerol entre  $0,05$  e  $1,45 \text{ V}$  a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

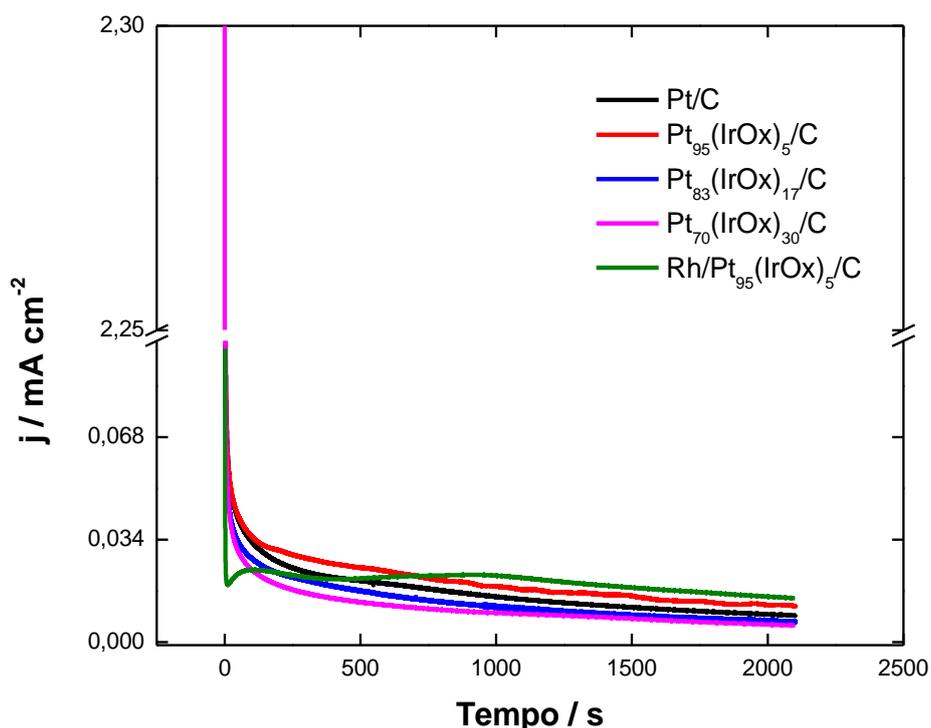


Primeiramente, as regiões de hidrogênio após 5 ciclos de oxidação são diferentes comparando-se os catalisadores contendo  $\text{IrO}_x$  com Pt/C (Apêndice B). As superfícies com um segundo metal permanece coberta com maiores quantidades de resíduos de eletro-oxidação do que a Pt no quinto ciclo.

A densidade de corrente do pI sutilmente difere entre os catalisadores. O maior contraste corresponde a  $0,07 \text{ mA cm}^{-2}$  entre Pt/C e  $\text{Pt}_{95}(\text{IrO}_x)_5/\text{C}$  (Figura 2.9A), o que não é uma grande diferença. O quociente entre a corrente anódica de ida e volta ( $j_{PI}/j_{pIII}$  neste caso) é normalmente usada como critério para avaliar a reativação da superfície. A relação  $j_{PI}/j_{pIII}$  é praticamente constante para Pt/C,  $\text{Pt}_{95}(\text{IrO}_x)_5/\text{C}$  e  $\text{Pt}_{83}(\text{IrO}_x)_{17}/\text{C}$ , com um aumento considerável para  $\text{Pt}_{70}(\text{IrO}_x)_{30}/\text{C}$ , conforme a Figura 2.9B. Este resultado indica a pouca capacidade de reativação dos nanomateriais que contêm grande quantidade de  $\text{IrO}_x$ .

Para avaliar a influência da composição na eletro-oxidação glicerol em condições mais próximas às experimentadas em células a combustível, foi realizada uma série de experimentos de cronoamperometria, como mostra a Figura 2.10.

**Figura 2.10** – Cronoamperogramas após a aplicação de um salto de potencial de 0,12 V a 0,6 V em  $\text{HClO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  + 0,2 mol  $\text{L}^{-1}$  de glicerol. A composição dos catalisadores são especificadas na figura.

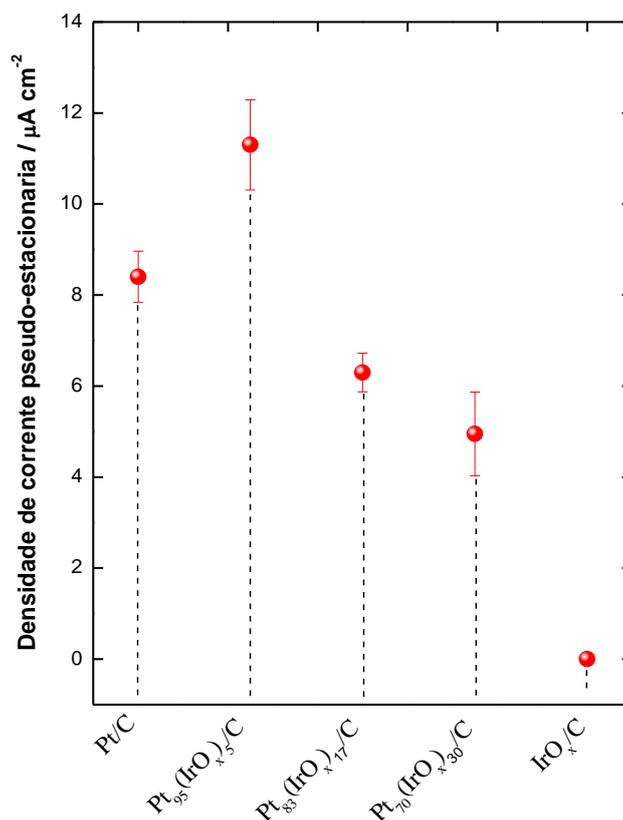


Para tal, manteve-se os eletrodos polarizados em 0,12 V em solução contendo  $\text{HClO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  + 0,2 mol  $\text{L}^{-1}$  de glicerol. Posteriormente, o potencial foi elevado para 0,6V e mantido durante 2100 s.

Os valores das densidades de correntes pseudo-estacionárias correspondentes são mostrados em função da composição na Figura 2.11.

A densidade de corrente é desprezível para  $\text{IrO}_x/\text{C}$ . Por outro lado, a densidade de corrente para  $\text{Pt}_{95}(\text{IrO}_x)_5/\text{C}$  é pouco maior do que para a  $\text{Pt}/\text{C}$ . As NPs de  $\text{Pt}_{83}(\text{IrO}_x)_{17}/\text{C}$  e  $\text{Pt}_{70}(\text{IrO}_x)_{30}/\text{C}$  apresentaram menores densidades de corrente que  $\text{Pt}/\text{C}$  (Figura 2.11), o que corrobora os resultados obtidos a partir dos voltamogramas.

**Figura 2.11** – Densidades de correntes pseudo-estacionárias (referente às áreas superficiais ativas) para oxidação de glicerol, obtidas a partir de curvas de corrente-tempo depois de 2100 s de polarização a 0,6 V (potencial de início de 0,12 V), representada graficamente como uma função da composição dos catalisadores.



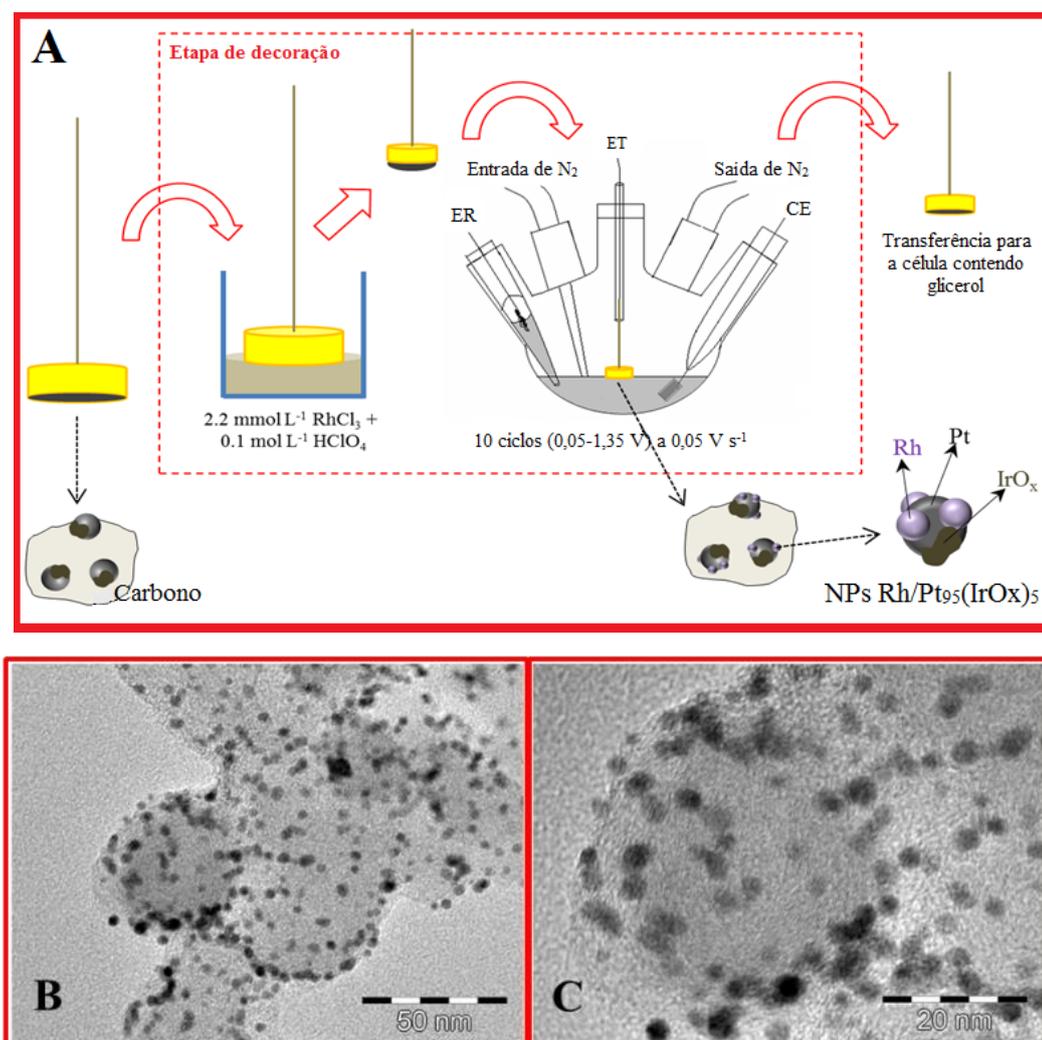
Sendo assim, decidiu-se sintetizar um novo catalisador a partir de Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C na tentativa de preservar sua boa atividade (observada na Figura 2.10), esperando uma alta estabilidade eletroquímica devido à presença de Ir [21]. Inspirado por Feliu *et al.* [26], foi utilizada a voltametria cíclica para potencio-dinamicamente decorar a superfície de Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C com ródio.

#### 2.2.5 Nanopartículas de Pt(IrO<sub>x</sub>)/C eletroquimicamente decoradas com Rh para a reação de eletro-oxidação de glicerol.

O eletrodo de Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C foi condicionado como descrito anteriormente. Em seguida, os catalisadores foram decorados com uma quantidade crescente de Rh, conforme o seguinte protocolo: O eletrodo de Au completamente recoberto por Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C e condicionado, foi colocado em configuração de menisco em um recipiente contendo uma solução de 2,2 mmol L<sup>-1</sup>

<sup>1</sup> de  $\text{RhCl}_3 + \text{HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Em seguida, o eletrodo foi transferido para uma célula eletroquímica contendo  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e submetido a 10 ciclos entre  $0,05$  e  $1,35 \text{ V}$  a  $0,05 \text{ V s}^{-1}$ , o que corresponde a uma etapa de decoração. A decoração eletroquímica de  $\text{Pt}_{95}(\text{IrO}_x)_5/\text{C}$  com Rh é resumida no esquema da Figura 2.12A.

**Figura 2.12** – Esquema da decoração eletroquímica de  $\text{Pt}_{95}(\text{IrO}_x)_5/\text{C}$  com Rh. O retângulo tracejado vermelho corresponde a uma etapa de decoração. O modelo físico das NPs é meramente ilustrativo. B-C. Micrografias de  $\text{Rh}/\text{Pt}_{95}(\text{IrO}_x)_5/\text{C}$  produzidas com duas etapas de decoração.



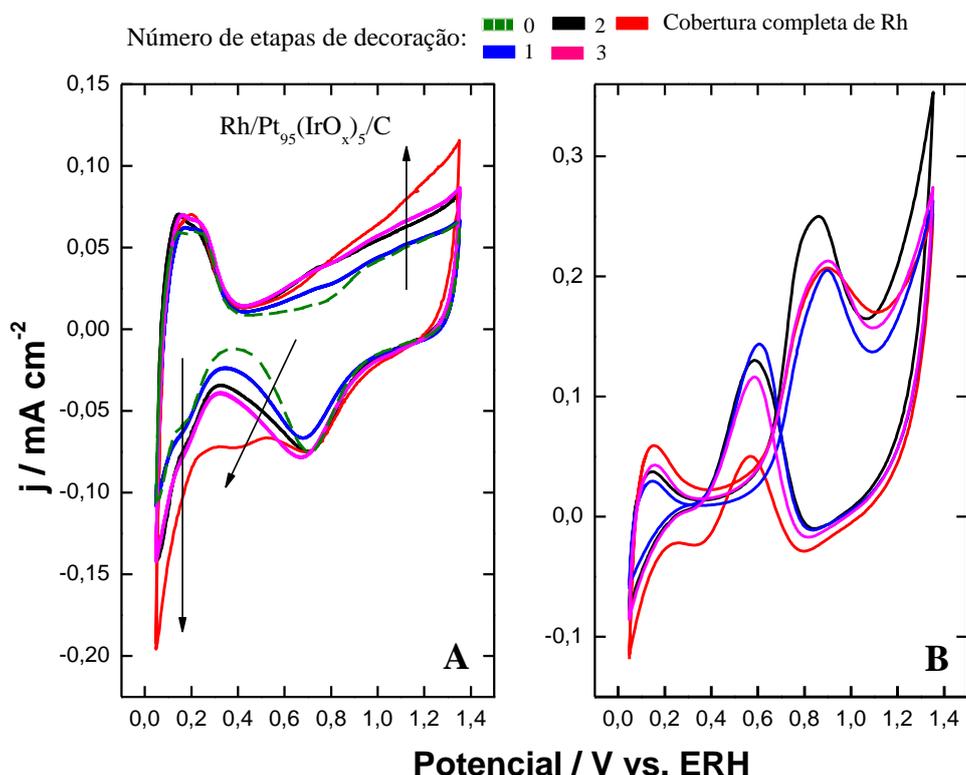
Preparou-se catalisadores de  $\text{PtIrO}_x/\text{C}$  decorados com Rh ( $\text{Rh}/\text{Pt}_{95}(\text{IrO}_x)_5/\text{C}$ ), seguindo uma (curva azul na Figura 2.13A), duas (curva preta na Figura 2.13A), três (curva magenta na Figura 2.13A) etapas de decoração, e pela ciclagem de  $\text{Pt}_{95}(\text{IrO}_x)_5/\text{C}$  diretamente na solução de  $2,2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ RhCl}_3 + \text{HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (curva vermelha na Figura 2.13A).

As micrografias das NPs de Rh/Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C sintetizadas com duas etapas de decoração são mostradas na Figura 2.12B-C. As NPs são notavelmente bem dispersas com  $3,2 \pm 0,6$  nm de diâmetro em média.

Embora as NPs não tenham formas uniformes, elas são majoritariamente esféricas. As NPs decorada com Rh apresentaram um ligeiro aumento de tamanho em comparação com Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C ( $2,3 \pm 0,4$  nm). Este aumento poderia ser entendido como uma contribuição de dois efeitos: (i) em menor proporção, a etapa de decoração poderia provocar pequenas aglomerações [4,24]; (ii) a contribuição mais importante é provavelmente devido ao crescimento de uma camada de ródio sobre as NPs de Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C. Neste ponto, é importante ressaltar que descartou-se a possibilidade de formação de partículas do tipo *core-shell*. Caso contrário, não seria possível identificar a contribuição de Pt e IrO<sub>x</sub> à resposta eletroquímica.

A Figura 2.13A mostra o efeito do aumento progressivo da cobertura de Rh na superfície de Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C.

**Figura 2.13** – Perfil voltamétrico estável para nanopartículas de Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C decoradas com quantidades crescentes de Rh em solução de 2,2 mmol L<sup>-1</sup> RhCl<sub>3</sub> + HClO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> na ausência (A) e na presença (B) de 0,2 mol L<sup>-1</sup> de glicerol. Quantidades crescentes de Rh são indicadas pela seta em (A). As cores das curvas correspondem ao mesmo eletrodo em ambos os gráficos. Velocidade de varredura = 0,05 V s<sup>-1</sup>.



O aumento da quantidade de Rh pode ser correlacionada com um ligeiro aumento na região de dessorção de hidrogênio e um profundo aumento da região de adsorção. Adicionalmente, um pico catódico surge em  $\sim 0,4$  V, enquanto que a corrente da região de formação de óxido aumenta.

A Figura 2.13B apresenta os perfis voltamétricos que correspondem à eletro-oxidação de glicerol. No que diz respeito à densidade de corrente, estes resultados indicam que existe um máximo na eletroatividade (curva preta na Figura 2.13B) e a incorporação de maiores quantidades de Rh leva a uma diminuição da atividade, provavelmente devido ao bloqueio dos sítios ativos na superfície da Pt. O potencial de início da eletro-oxidação de glicerol (pI) é pouco afetado entre as diferentes coberturas de Rh. Por outro lado, a definição e a densidade de corrente dos picos mudam consideravelmente. O pI e pII são mais intensos para o eletrodo decorado com duas etapas. Os catalisadores menos cobertos por Rh (curva azul) apresentam uma maior reativação da superfície. Por outro lado, a superfície contendo maior quantidade de Rh apresenta a menor reativação superficial.

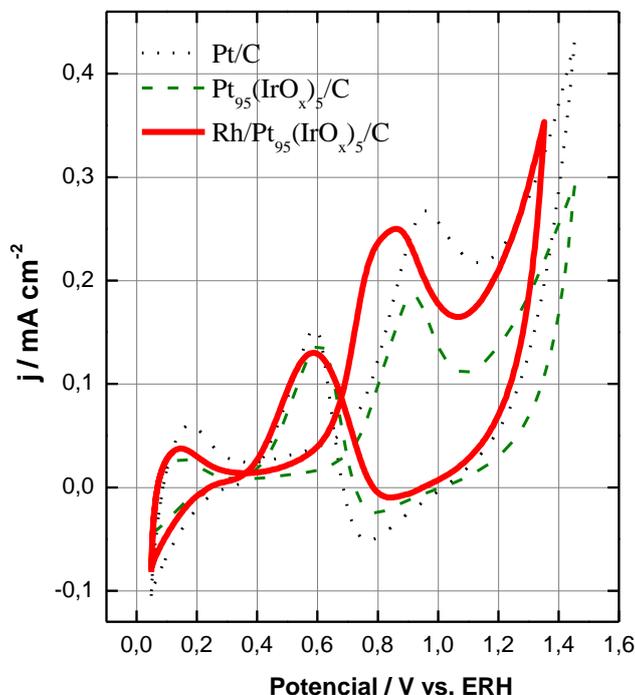
Os eletrodos com uma e três etapas de decoração e com cobertura completa apresentam a mesma densidade de corrente de pI. Além disso, coberturas de Rh com mais de duas etapas deixam o pico anódico pI largo (curvas magenta e vermelha na Figura 2.13B).

Na tentativa de entender a morfologia das NPs decoradas com Rh, realizamos o mesmo protocolo para eletrodepositar Rh potencio-dinamicamente sobre o suporte de carbono. O Apêndice C mostra o perfil eletroquímico do suporte de carbono contendo Rh em  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  na ausência e na presença de  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de glicerol entre  $0,05$  e  $1,35$  V a  $0,05 \text{ V s}^{-1}$ . O catalisador de Rh não apresenta qualquer atividade para eletro-oxidação de glicerol.

Deste modo, pode-se concluir que: (i) Rh depositado sobre carbono durante a decoração eletroquímica de  $\text{Pt}_{95}(\text{IrO}_x)_5/\text{C}$ , não contribui para a atividade do nanomaterial; e (ii) a atividade das NPs de  $\text{Rh}/\text{Pt}_{95}(\text{IrO}_x)_5/\text{C}$  tem contribuição de ródio, óxidos de irídio e platina juntos. Este resultado sugere que grande parte das espécies de Rh são depositadas sobre as partículas  $\text{PtIrO}_x$ .

A influência da cobertura parcial da superfície de  $\text{PtIrO}_x$  com Rh na GEOR foi analisada através da comparação entre  $\text{Rh}/\text{Pt}_{95}(\text{IrO}_x)_5/\text{C}$  (com duas etapas de decoração), que apresentou melhor eletroatividade,  $\text{Pt}_{95}(\text{IrO}_x)_5/\text{C}$  e  $\text{Pt}/\text{C}$ , como mostra a Figura 2.14.

**Figura 2.14** – Perfil voltamétrico estável para nanopartículas de Rh/Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C (linha contínua), Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C (curva verde tracejada) e Pt/C (curva pontilhada preta) em HClO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> + 0,2 mol L<sup>-1</sup> de glicerol a 0,05 V s<sup>-1</sup>.



A presença de Rh facilita a eletro-oxidação de glicerol. O potencial de início do pico pI se desloca 100 mV para potenciais mais negativos. O potencial inicial calculado a partir da primeira diferencial do voltamograma (curva  $dj/dE$ ) atinge 0,6 V para Rh/Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C, em contraste com 0,7 V para Pt/C. Além disso, a decoração com Rh devolve ao catalisador a densidade de corrente previamente perdida devido à presença de IrO<sub>x</sub>.

Experimentos cronoamperométricos também foram realizados para avaliar a atividade dos catalisadores decorados com Rh. O catalisador de Rh/Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C (recoberto com duas etapas) apresentou um ligeiro aumento de corrente pseudo-estacionária, atingindo 14,6  $\mu\text{A cm}^{-2}$  após 2100 s em 0,6 V (Figura 2.10). A curva corrente-tempo apresenta dois ápices. A corrente decai durante 10 s, depois a curva atinge um primeiro máximo após 95 s, seguido de uma diminuição até aproximadamente 400 s. Em seguida, a corrente volta a aumentar, atingindo um novo máximo em 930 s, seguido de uma diminuição contínua até 2100 s. A presença de Rh, modifica claramente a atividade do eletrodo de PtIrO<sub>x</sub>.

Finalmente, avaliou-se a estabilidade eletroquímica de NPs eletroativas de Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C decoradas com Rh.

### 2.2.6 Estabilidade eletroquímica dos catalisadores de Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C decorados com Rh.

A estabilidade do catalisador é fundamental para se alcançar a durabilidade necessária para a comercialização de células a combustível. Uma vez que um material com uma boa eficiência é encontrado, é fundamental determinar a sua estabilidade eletroquímica. O campo elétrico aplicado às NPs em células a combustível provoca alterações físico-químicas, que levam a mudanças na resposta eletroquímica, resultando na perda de eficiência [4, 27].

Os efeitos provocados pelo funcionamento da célula a combustível podem ser simulados através de um protocolo de ensaio de degradação em meia-célula, o qual consiste em aplicar voltametrias cíclicas sucessivas. A estabilidade eletroquímica dos catalisadores foi estudada através da aplicação de 10000 ciclos entre 0,05 e 1,35 V a 0,1 V s<sup>-1</sup>, que é um ambiente extremamente agressivo e que pode levar a uma degradação mais intensa do que as células a combustível reais [28]. Sendo assim, comparou-se a estabilidade eletroquímica de Rh/Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C (mostrado na Figura 2.14) com Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C não-decoradas e Pt/C, conforme apresentado na Figura 2.15. Os voltamogramas representativos correlacionados com o teste de degradação são apresentados no Apêndice D, e mostram a diminuição da região de hidrogênio e da região de formação/redução de óxidos, devido à perda de área.

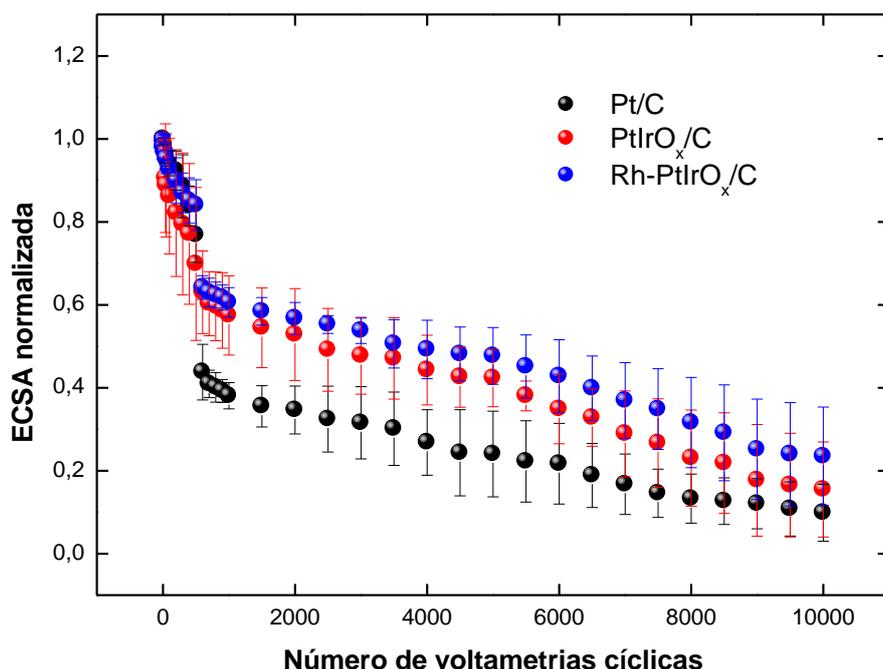
A ECSA normalizada (ECSA/ECSA<sub>inicial</sub>) diminui continuamente com o decorrer dos ciclos para todos os catalisadores. A degradação inicial pode ser atribuída à perda de nanopartículas menores devido à rápida dissolução associada à aglomeração de NPs próximas [4,5,29], enquanto que o desprendimento de NPs após longos períodos de aplicação de potencial é dominado pela degradação do suporte [4, 27].

O decaimento da ECSA normalizada segue a ordem Rh/Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C < Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C < Pt/C. As NPs contendo IrO<sub>x</sub> apresentaram um excelente aumento na estabilidade eletroquímica, durante o teste de degradação. Após 5000 ciclos, a Pt/C apresentou 76% de perda de área, enquanto que Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C e Rh/Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C perderam 60% e 55%, respectivamente. Ao término do ensaio de degradação, Rh/Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C apresentou maior ECSA normalizada. O principal efeito da baixa estabilidade a longos períodos de aplicação de potenciais se deve a baixa estabilidade do suporte de carbono Vulcan [27,30]. Considerando a elevada estabilidade a curto prazo dos eletrodos contendo IrO<sub>x</sub>, o uso de diferentes suportes como os nanotubos de carbono ou grafenos certamente melhoraria a estabilidade eletroquímica desses materiais [27].

A etapa mais importante durante o protocolo de degradação acontece em torno de 500 ciclos, onde a curva da ECSA sofre uma queda intensa. Os resultados não são suficientes para esclarecer o que ocorre nesta etapa e mais estudos a respeito de um modelo físico das NPs são

necessários. A evidência clara e óbvia é que NPs de platina decoradas com Rh contendo óxidos de irídio melhoram consideravelmente a estabilidade eletroquímica do catalisador, que é um resultado extremamente importante do ponto de vista tecnológico.

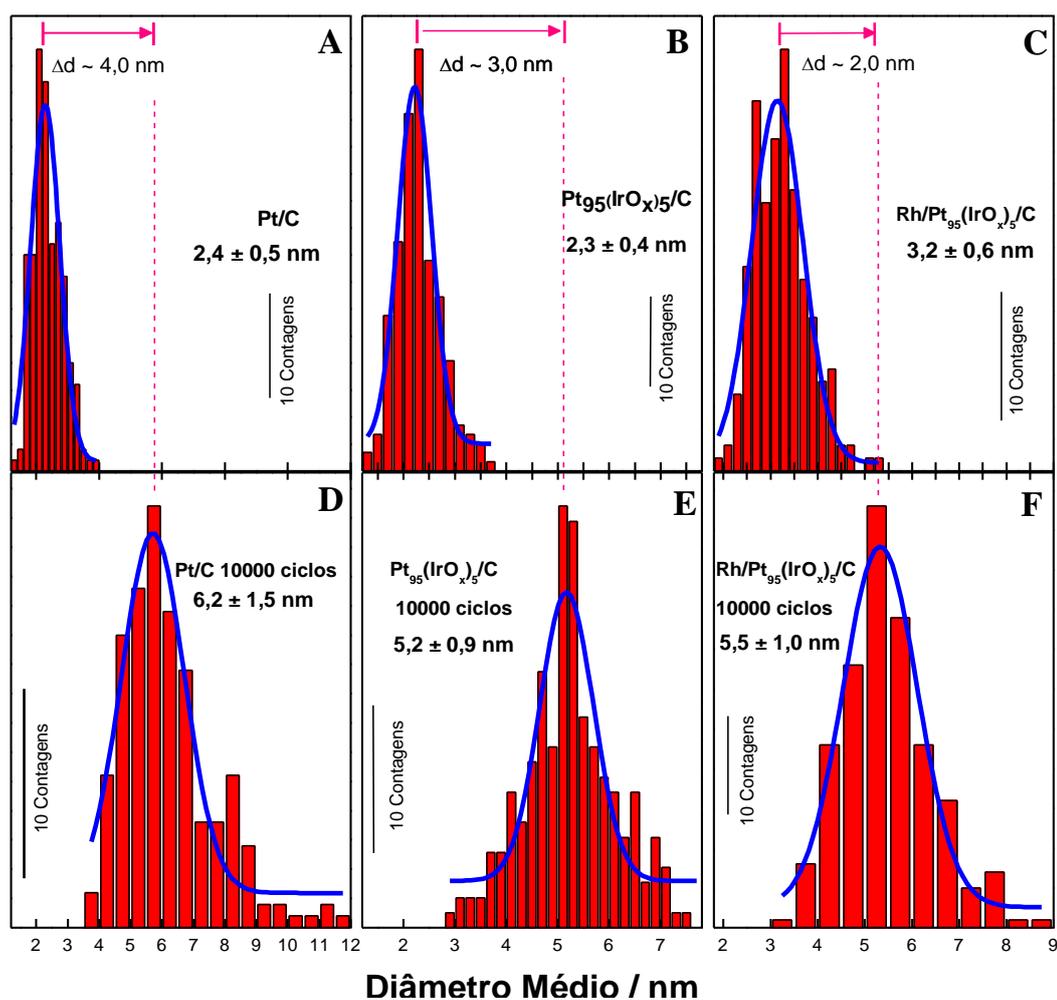
**Figura 2.15** – Área superficial eletroquimicamente ativa normalizada pela área inicial em função do número de ciclos. Áreas obtidas dos voltamogramas realizados em  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $0,1 \text{ V s}^{-1}$  para Pt/C,  $\text{Pt}_{95}(\text{IrO}_x)_5/\text{C}$  e  $\text{Rh}/\text{Pt}_{95}(\text{IrO}_x)_5/\text{C}$ .



A estabilidade eletroquímica do ânodo de uma célula de combustível está diretamente relacionada com a capacidade de evitar a aglomeração das NPs. Como mostrado na Figura 2.15, a redução da ECSA para os três catalisadores avaliados indica aglomeração das nanopartículas. Após o teste de degradação, as NPs foram removidas do disco de ouro para avaliar a sua morfologia por TEM e HRTEM. O Apêndice E mostra as micrografias das NPs de Pt/C,  $\text{Pt}_{95}(\text{IrO}_x)_5/\text{C}$  e  $\text{Rh}/\text{Pt}_{95}(\text{IrO}_x)_5/\text{C}$  após 10000 voltametrias cíclicas. O efeito de aglomeração causa o aumento do tamanho das NPs e uma conseqüente diminuição da área de superfície. As micrografias do Apêndice E mostram muitos agregados para NPs de Pt/C em comparação aos nanomateriais contendo  $\text{IrO}_x$ . Foram encontradas, inclusive, algumas partículas poligonais após o teste de degradação das NPs de  $\text{Rh}/\text{Pt}_{95}(\text{IrO}_x)_5/\text{C}$ , como encontradas para NPs de Pd/C em um trabalho anterior [5].

Baseado nas micrografias, comparou-se a distribuição de tamanho dos nanomateriais de Rh/Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C, Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C e Pt/C antes e após o ensaio de degradação, como mostra a Figura 2.16. Inicialmente, as NPs de Pt/C e Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C têm aproximadamente o mesmo tamanho (após o condicionamento superficial), como mostrado nas Figuras 2.16A e B. O aumento de tamanho médio ( $\Delta d$  na Figura 2.16) das NPs de Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C é menos intenso do que para Pt/C, os quais correspondem a 3 e 4 nm, respectivamente. Este resultado está de acordo com trabalhos anteriores, o que comprova a capacidade de óxidos em aumentar a estabilidade de nanopartículas metálicas [21, 31,32].

**Figura 2.16** – Histogramas, Gaussianas de distribuição e diâmetro médio para nanopartículas condicionadas (A-C) e degradadas (D-F) de Pt/C, Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C e Rh/Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C. Diâmetro médio calculado pela contagem de 200 nanopartículas. As setas magenta indicam o aumento do tamanho médio das nanopartículas depois de 10000 voltametrias cíclicas em meio ácido.



O menor aumento do diâmetro médio ocorreu para Rh/Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C (Figuras 2.16C e F). As NPs decoradas com Rh têm inicialmente diâmetro de aproximadamente 3,2 nm e aumentam para cerca de 5,5 nm, o que corresponde a um  $\Delta d \sim 2,0$  nm. Este pequeno aumento de tamanho após 10000 voltametrias cíclicas pode ser atribuído ao diâmetro médio inicial ligeiramente maior de Rh/Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C em comparação com Pt/C e Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C, fato que poderia minimizar os efeitos quânticos em relação ao potencial aplicado. Portanto, a presença de ródio na estrutura do catalisador auxilia os óxidos de irídio na promoção de uma boa estabilidade.

Em resumo, demonstrou-se a preparação de catalisadores de PtIrO<sub>x</sub>/C decorados com Rh com boas atividade e estabilidade para possível aplicação como ânodo em células a combustível de glicerol direto.

Assim, a decoração eletroquímica de catalisadores de platina contendo IrO<sub>x</sub> com Rh parece ser uma alternativa interessante para agregar características eletrocatalíticas como: (i) NPs notavelmente bem dispersas; (ii) elevada estabilidade; (iii) atividade em termos de densidade de corrente; e (iv) antecipação da eletro-oxidação de glicerol em termos de potencial inicial.

### 2.3 Conclusões

Foram sintetizadas nanopartículas de PtIrO<sub>x</sub>/C altamente dispersas pelo método rápido de redução pelo poliol assistido por micro-ondas. Além disso, demonstrou-se um método fácil e controlável de decorar eletroquimicamente nanopartículas de Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C com ródio. A presença de ródio sobre o eletrodo à base de IrO<sub>x</sub> afeta intensamente a eletro-oxidação de glicerol.

A eletro-oxidação de glicerol em PtIrO<sub>x</sub>/C é fortemente influenciada pela composição da superfície. Entre os catalisadores de Pt<sub>w</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>1-w</sub>/C estudados, as NPs de Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C sintetizadas usando o método poliol assistido por micro-ondas e condicionadas eletroquimicamente apresentaram densidades de corrente pseudo-estacionárias superiores a Pt/C. O excesso de IrO<sub>x</sub> e Rh na estrutura é prejudicial para a eletroatividade dos catalisadores multimetálicos. Por outro lado, quantidades adequadas de Rh na superfície de PtIrO<sub>x</sub> facilitam a reação de eletro-oxidação de glicerol.

As NPs de Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C decoradas com Rh deslocam o potencial inicial de eletro-oxidação de glicerol 100 mV para valores mais negativos e apresentaram densidades de corrente equivalentes às NPs de Pt/C. Além disso, as NPs de Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C e Rh/Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C mostraram uma excelente estabilidade eletroquímica durante os primeiros 5000 ciclos de potenciais. Após 5000 ciclos, a degradação do suporte de carbono leva à diminuição da estabilidade.

Embora mais estudos sejam necessários, PtIrO<sub>x</sub> decorado com Rh parece ser um catalisador promissor para ser usado como ânodo em células a combustível de glicerol direto.

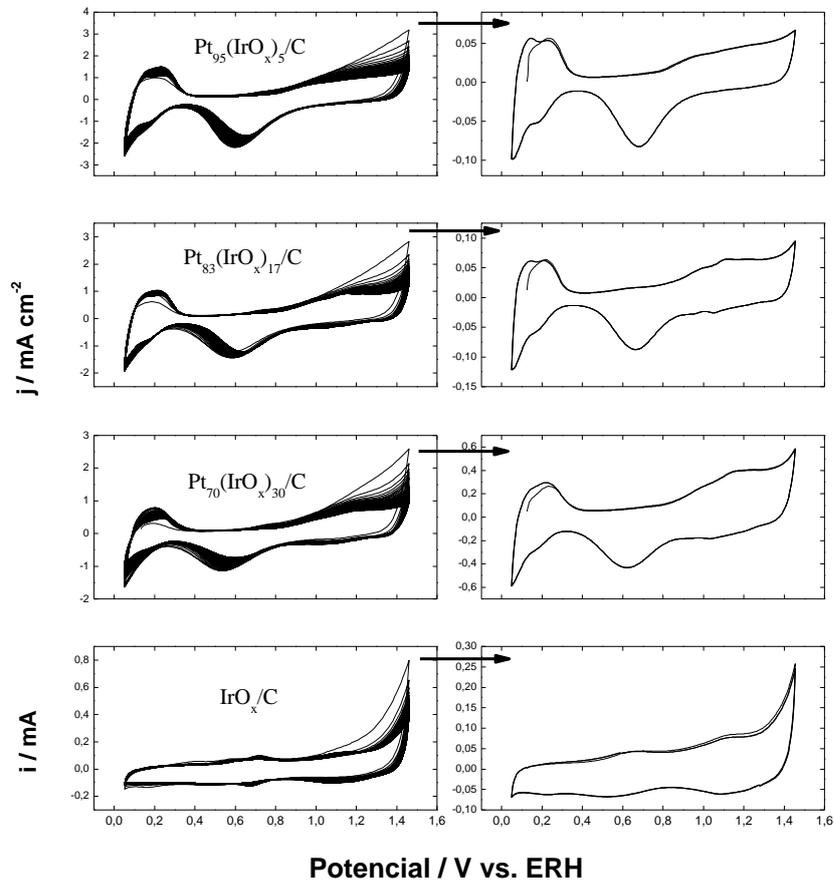
## 2.4. REFERÊNCIAS

- [1] ARMENDARIZ, V.; MARTINS, C. A.; TROIANI, H. E.; OLIVEIRA, L. C.; STROPA, J. M.; CAMARA, G. A.; MARTINS, M. E.; FERNÁNDEZ, P. S. Obtaining Clean and Well-dispersed Pt NPs with a Microwave-assisted Method. **Electrocatal.** (Print), v. 5, p. 279-287, 2014.
- [2] SCHNAIDT, J.; HEINEN, M.; DENOT, D.; JUSYS, Z.; BEHM, J. Electrooxidation of glycerol studied by combined in situ IR spectroscopy and online mass spectrometry under continuous flow conditions. **J. Electroanal. Chem.**, v. 661, p. 250-264, 2011.
- [3] SILVA-JUNIOR, L. C.; MAIA, G.; PASSOS, R. R.; SOUZA, E. A.; CAMARA, G. A.; GIZ, M. J.; Analysis of the selectivity of PtRh/C and PtRhSn/C to the formation of CO<sub>2</sub> during ethanol electrooxidation. **Electrochim. Acta**, v. 112, p. 612–619, 2013.
- [4] MEIER, J.C.; GALEANO, C.; KATSOUNAROS I.; WITTE, J.; BONGARD, H.J.; TOPALOV, A.A.; BALDIZZONE, C.; MEZZAVILLA, S.; SCHÜTH, F.; MAYRHOFER, K. J. J. Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts. **Beilstein J. Nanotechnol.** v. 5, p. 44-67, 2014.
- [5] MARTINS, C. A.; FERNÁNDEZ, P. S.; TROIANI, H. E.; MARTINS, M. E.; ARENILLAS, A.; CÂMARA, G. A. Agglomeration and Cleaning of Carbon Supported Palladium Nanoparticles in Electrochemical Environment. **Electrocatal.** (Print), v. 5, p. 204-212, 2014.
- [6] CHENG, J.; ZHANG, H.; MA, H.; ZHONG, H.; ZOU, Y. Study of carbon-supported IrO<sub>2</sub> and RuO<sub>2</sub> for use in the hydrogen evolution reaction in a solid polymer electrolyte electrolyzer. **Electrochim. Acta**, v. 55, p. 1855–1861, 2010.
- [7] JANG, I.; HWANG, I.; TAK, Y. Attenuated degradation of a PEMFC cathode during fuel starvation by using carbon-supported IrO<sub>2</sub>. **Electrochim. Acta**, v. 90, p. 148-156, 2013.
- [8] SIRACUSANO, S.; BAGLIO, V.; STASSI, A.; ORNELAS, R.; ANTONUCCI, V.; ARICO, A.S. Investigation of IrO<sub>2</sub> electrocatalysts prepared by a sulfite-couplex route for the O<sub>2</sub> evolution reaction in solid polymer electrolyte water electrolyzers. **Int. J. Hydrog. Energy**, v. 36, p. 7822-7831, 2011.
- [9] WANG, L.; HAN, Q.; HU, S.; LI, D.; ZHANG, P.; CHEN, S.; XU, J.; LIU, B. Influence of Ir content on the activity of Pt-Ir/C catalysts for hydrogen iodide decomposition in iodine–sulfur cycle. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 164, p. 128-134, 2015.
- [10] LOMOCOSO, T.L.; BARANOVA, E.A. Electrochemical oxidation of ammonia on carbon-supported bi-metallic PtM (M = Ir, Pd, SnO<sub>x</sub>) nanoparticles. **Electrochim. Acta**, v. 56, p. 8551-8558, 2011.
- [11] SWANSON, H.E.; TATGE, E. Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns. **Nat. Bur. Std. U.S. Circ.** v. 539, p. 69–70, 1953.
- [12] KERN, A.; EYSEL, W. Mineralogisch-Petrograph. **Inst. Univ. Heidelberg**, Germany, ICDD Grant – in – Aid, 1993.

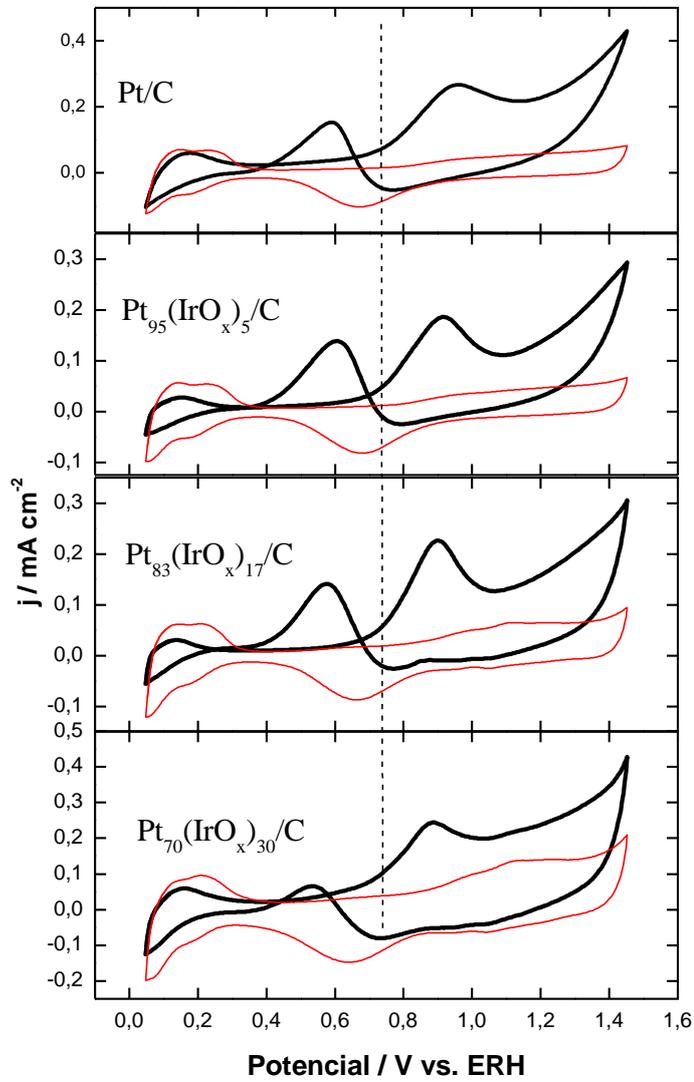
- [13] CULLITY, B.D. Elements of X-ray Diffraction, 2 ed., **Addison-Wesley Reading**, 1978.
- [14] RIBEIRO, J.; DOS ANJOS, D.M.; KOKOH, K.B.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M.; OLIVI, P.; ANDRADE, A.R. de.; TREMILIOSI-FILHO, G. Carbon-supported ternary PtSnIr catalysts for direct ethanol fuel cell. **Electrochim. Acta**, v. 52, p. 6997–7006, 2007.
- [15] PODLOVCHENKO, B.; SHTEREV, G.; SEMKOVA, R.; KOLYADKO, E. Peculiarities of the electrocatalytic properties of surface skeleton iridium electrodes. **Electrochim. Acta**, v. 35, p. 191-197, 1990.
- [16] ELZANOWSKA, H.; MIASEK, E.; BIRSS, V. I. Electrochemical formation of Ir oxide/polyaniline composite films. **Electrochim. Acta**, v. 53, p. 2706–2715, 2008.
- [17] PAUपोर्टÉ, T.; ANDOLFATTO, F.; DURAND, R. Some electrocatalytic properties of anodic iridium oxide nanoparticles in acidic solution. **Electrochim. Acta**, v. 45, p. 431–439, 1999.
- [18] CONWAY, B. E.; MOZOTA, J. Surface and bulk processes at oxidized iridium electrodes—II. Conductivity-switched behaviour of thick oxide films. **Electrochim. Acta**, v. 28, p. 9–16, 1983.
- [19] LÁNG, G.G.; HORÁNYI, G. Some interesting aspects of the catalytic and electrocatalytic reduction of perchlorate ions. **J. Electroanal. Chem.** v. 552, p. 197-211, 2003.
- [20] KAGHAZCHI, P.; SIMEONE, F. C.; SOLIMAN, K. A.; KIBLER, L. A.; JACOB, T. Bridging the gap between nanoparticles and single crystal surfaces. **Faraday Discuss.** v. 140, p. 69–80, 2008.
- [21] 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 Catal.** v. 2, p. 1765–1772, 2012.
- [22] GOMES, J. F.; MARTINS, C. A.; GIZ, M. J.; TREMILIOSI-FILHO, G.; CÂMARA, G. A. Insights into the adsorption and electro-oxidation of glycerol: Self-inhibition and concentration effects. **J. Catal.** v. 301, p. 154–161, 2013.
- [23] GOMES, J. F.; DE PAULA, F. B. C.; GASPAROTTO, L. H. S., TREMILIOSI-FILHO, G. The influence of the Pt crystalline surface orientation on the glycerol electro-oxidation in acidic media. **Electrochim. Acta**. v. 76, p. 88–93, 2012.
- [24] FERNÁNDEZ, P. S.; FERREIRA, D. S.; MARTINS, C. A.; TROIANI, H. E.; CÂMARA G. A. MARTINS, M. E. Platinum nanoparticles produced by EG/PVP method: The effect of cleaning on the electro-oxidation of glycerol. **Electrochim. Acta**, v. 98, p. 25–31, 2013.
- [25] CHEN, W.; CHEN, S. Iridium-platinum alloy nanoparticles: Composition-dependent electrocatalytic activity for formic acid oxidation. **J. Mater. Chem.** v. 21, p. 9169–9178, 2011.

- [26] VIDAL-IGLESIAS, F. J.; LÓPEZ-CUDERO, A.; SOLLA-GULLÓN, J.; FELIU, J. M. Towards More Active and Stable Electrocatalysts for Formic Acid Electrooxidation: Antimony-Decorated Octahedral Platinum Nanoparticles. **Angew. Chem.** v. 125, p. 998–1001, 2013.
- [27] MARTINS, C. A.; FERNÁNDEZ, P. S.; LIMA, F.; TROIANI, H. E.; MARTINS, M. E. ARENILLAS, A., MAIA, G. CÂMARA, G. A. Remarkable electrochemical stability of one-step synthesized Pd nanoparticles supported on graphene and multi-walled carbon nanotubes. **Nano Energy**. v. 9, p. 142–151, 2014.
- [28] PARKA, Y.C.; KAKINUMAA, K.; UCHIDAA, M.; UCHIDA; WATANABE, M. Deleterious effects of interim cyclic voltammetry on Pt/carbon black catalyst degradation during start-up/shutdown cycling evaluation. **Electrochim. Acta**, v. 123, p. 84– 92, 2014.
- [29] SHAO-HORN, Y.; SHENG, W.C.; CHEN, S.; FERREIRA, P. J.; HOLBY, E. F.; MORGAN, D. Instability of supported platinum nanoparticles in low-temperature fuel cells. **Top. Catal.** v. 46, p. 285-305, 2007.
- [30] MATHIAS, M.; MAKHARIA, R.; GASTEIGER, H.; CONLEY, J.; FULLER, T.; GITTLEMAN, C.; KOCHA, S.; MILLER, D.; MITTESTEADT, C.; XIE. T.; YAN, S.; YU, P. Two fuel cell cars in every garage. **Electrochem. Soc. Interface**, v. 14, p. 24-35, 2005.
- [31] ANTOLINI, E. Iridium as Catalyst and Cocatalyst for Oxygen Evolution/Reduction in Acidic Polymer Electrolyte Membrane Electrolyzers and Fuel Cells. **ACS Catal.** v. 4, p. 1426–1440, 2014.
- [32] WESSELMARK, M.; WICKMAN, B.; LAGERGREN, C.; LINDBERGH, G. The impact of iridium on the stability of platinum on carbon thin-film model electrodes. **Electrochim. Acta**, v. 111, p. 152–159, 2013.

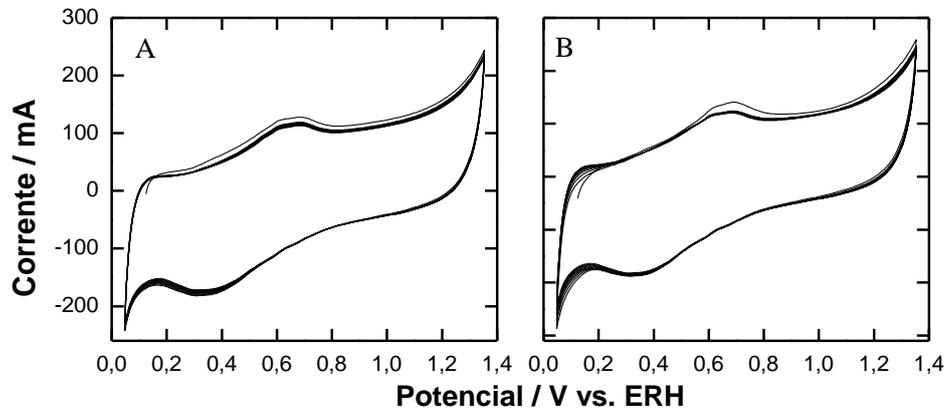
**APÊNDICE A – Condicionamento dos catalisadores contendo  $\text{IrO}_x$  através da realização de 100 ciclos a  $0,1 \text{ V s}^{-1}$  (à esquerda) e os respectivos perfis em  $0,05 \text{ V s}^{-1}$  (à direita) em  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ .**



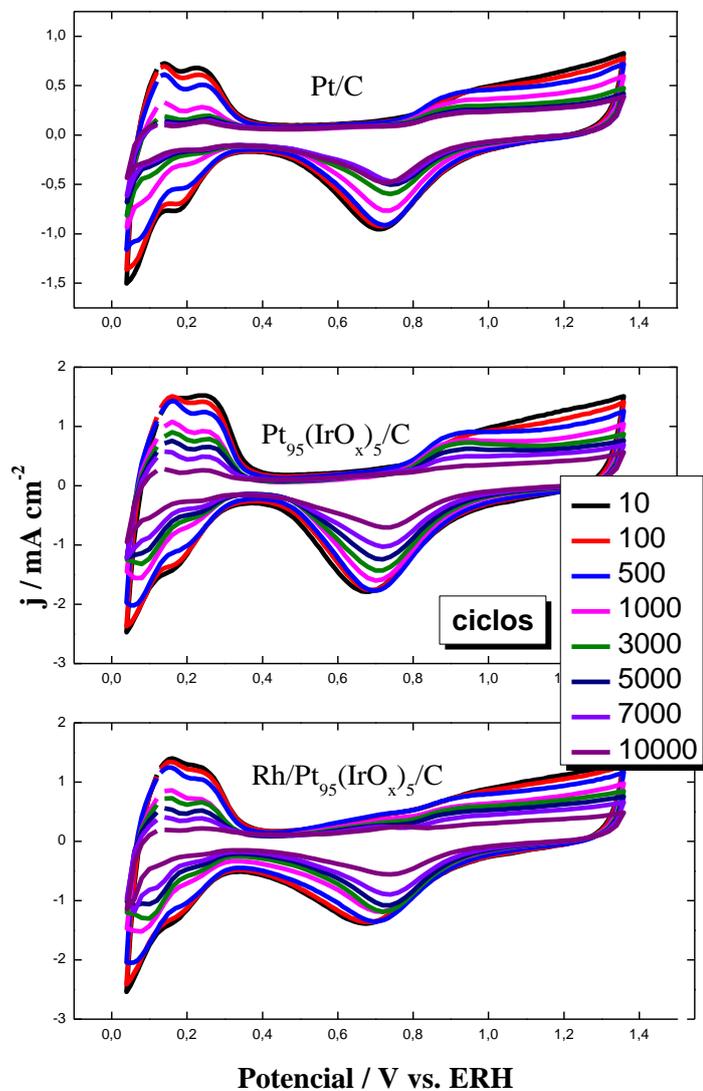
**APÊNDICE B – Perfil dos catalisadores (curva vermelha) e voltamogramas cíclicos de NPs de Pt/C e PtIrO<sub>x</sub>/C NPs em 0,1 mol L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> + 0,2 mol L<sup>-1</sup> de glicerol (curva preta) entre 0,05 e 1,5 V a 0,05 V s<sup>-1</sup>.**



**APÊNDICE C – A. Perfil eletroquímico de carbono Vulcan decorado com Ródio em 0,1 mol L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> e B. em 0,1 mol L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> + 0,2 mol L<sup>-1</sup> de glicerol entre 0,05 e 1,35 V a 0,05 V s<sup>-1</sup>.**



**APÊNDICE D – Testes de estabilidade eletroquímica: voltamogramas representativos de 10.000 ciclos entre os potenciais 0,05 e 1,35 V vs. ERH de Pt/C, Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C e Rh/Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HClO<sub>4</sub> a 0,1 V s<sup>-1</sup>.**



APÊNDICE E – Imagens de TEM e HRTEM de Pt/C (A,B), Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C (C,D) e Rh/Pt<sub>95</sub>(IrO<sub>x</sub>)<sub>5</sub>/C (E-G) após o teste de degradação.

