



Scarlett Lalesca Santos de Lima

**Síntese Controlada de Materiais
Nanoestruturados para Aplicações na
Conversão de Energia**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, de Materiais e Processos Ambientais, do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Roberto Ribeiro de Avillez

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2024



Scarlett Lalesca Santos de Lima

**Síntese Controlada de Materiais
Nanoestruturados para Aplicações na
Conversão de Energia**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, de Materiais e Processos Ambientais da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo:

Prof. Roberto Ribeiro de Avillez

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof^a. Anupama Ghosh

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof^a. Liying Liu

CBPF

Prof. Marco Aurelio Suller Garcia

UFMA

Prof^a. Sonia Letichevsky

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 19 de Fevereiro de 2024

Todos os direitos reservados. A reprodução, total ou parcial do trabalho, é proibida sem a autorização da universidade, do autor e do orientador.

Scarlett Lalesca Santos de Lima

Graduou-se em Biotecnologia pela Universidade Federal da Bahia (Salvador, Bahia). Fez mestrado no Departamento de Biotecnologia da Universidade Federal da Bahia

Ficha Catalográfica

Santos de Lima, Scarlett Lalesca

Síntese Controlada de Materiais Nanoestruturados para Aplicações na Conversão de Energia / Scarlett Lalesca Santos de Lima; orientador: Roberto Ribeiro de Avillez. – 2024.

108 f: il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2024.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química – Teses. 2. Engenharia de Materiais – Teses. 3. Síntese Controlada. 4. Paládio. 5. Dióxido de Manganês. 6. Energia. 7. Eletrocatalise. I. Ribeiro de Avillez, Roberto. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me dado força e permitido que eu alcançasse meus objetivos.

Agradeço a minha família por todo apoio, principalmente a minha mãe e meus avós, por terem me amparado no momento de tédio e não deixar eu desistir. Obrigada por estarem sempre comigo.

Agradeço aos professores Anderson e Guillermo por terem acreditado no meu potencial.

Agradeço ao professor Avillez, por ser sempre solícito e ter aceitado ser meu orientador em meio as adversidades.

Agradeço aos amigos/colegas que fiz durante esta jornada, principalmente Taissa e Tamires, que deixaram essa caminhada mais leve.

Agradeço aos colaboradores que sem eles não seria possível concluir este trabalho, em especial ao Marco, Sonia, Liu e Julio.

Agradeço a todos os professores e funcionários da PUC que de alguma forma fizeram parte da minha jornada.

Agradeço a fonte de fomento CNPq pela bolsa concedida.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

Santos de Lima, Scarlett Lalesca; Ribeiro de Avillez, Roberto.
Síntese Controlada de Materiais Nanoestruturados para Aplicações na Conversão de Energia. Rio de Janeiro, 2024.
108p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Diante da crise energética mundial a busca por tecnologias eficientes como substitutas aos combustíveis fósseis é cada vez mais incessante. Partindo dessa premissa, este presente trabalho aborda a síntese controlada de dois nanomateriais que foram utilizados como catalisadores para aplicações na conversão de energia. Deste modo, o primeiro trabalho descreve a síntese de nanoflores de Pd em uma única etapa de reação reduzindo o $PdCl_4^{2-}$ com hidroquinona. Simplesmente controlando a temperatura de reação, foi possível obter nanoflores monodispersas de Pd com formas e tamanhos bem definidos. Com base na morfologia do produto detectado, na cristalinidade e em vários experimentos de controle, foi estabelecido um novo mecanismo não clássico baseado nas teorias LaMer e DLVO. Neste procedimento, o controle da temperatura permitiu ajustar a força iônica da solução (controle da fração de íons $PdCl_4^{2-}$ e K^+ presentes na solução), o que afetou as etapas de fixação e agregação, levando as nanoflores de Pd com tamanhos e morfologias controlados. Quando esses nanomateriais foram empregados como nanocatalisadores para eletrooxidação de etanol, as nanoflores de Pd de 12 nm foram o melhor catalisador em termos de atividade e potencial. No segundo trabalho, foram empregados nanofios de MnO_2 decorados com nanopartículas de Ir (1,2% em peso) com $1,8 \pm 0,7$ nm para a reação de redução do oxigênio (RRO). Foi observado que o nanohíbrido MnO_2 —Ir apresentou alta atividade catalítica e estabilidade melhorada para RRO em relação a Pt/C comercial (20% em peso de Pt). O desempenho superior proporcionado pelo nanohíbrido MnO_2 —Ir pode estar relacionado (i) à concentração significativa de espécies reduzidas de Mn^{3+} , levando ao aumento da concentração de vacâncias de oxigênio em sua superfície; (ii) a presença de fortes interações metal-suporte, nas quais o efeito eletrônico entre MnO_x e Ir pode potencializar o processo RRO; e (iii) a estrutura única composta por tamanhos ultrapequenos de Ir na superfície do nanofio que permitem a exposição de superfícies/facetas de alta energia, altas relações superfície-volume e sua dispersão uniforme.

Palavras-chave

Síntese Controlada; Paládio; Dióxido de Manganês; Energia; Eletro-catálise.

Abstract

Santos de Lima, Scarlett Lalesca; Ribeiro de Avelaz, Roberto (Advisor). **Nanostructure Materials Controlled Synthesis for Energy Conversion Applications**. Rio de Janeiro, 2024. 108p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Faced with the global energy crisis, the search for efficient technologies as substitutes for fossil fuels is increasingly incessant. Based on this premise, this present work addresses the controlled synthesis of two nanomaterials that were used as catalysts for energy conversion applications. Thus, the first work describes the synthesis of Pd nanoflowers in a single reaction step by reducing $PdCl_4^{2-}$ with hydroquinone. By simply controlling the reaction temperature, it was possible to obtain monodisperse Pd nanoflowers with well-defined shapes and sizes. Based on the detected product morphology, crystallinity and several control experiments, a new non-classical mechanism based on LaMer and DLVO theories was established. In this procedure, temperature control allowed adjusting the ionic strength of the solution (control of the fraction of $PdCl_4^{2-}$ and K^+ ions present in the solution), which affected the fixation and aggregation steps, leading to Pd nanoflowers with controlled sizes and morphologies. When these nanomaterials were employed as nanocatalysts for ethanol electrooxidation, 12 nm Pd nanoflowers were the best catalyst in terms of activity and peak potential. In the second work, MnO_2 nanowires decorated with Ir nanoparticles (1.2% by weight) measuring 1.8 ± 0.7 nm were used for the oxygen reduction reaction (ORR). It was observed that the MnO_2 —Ir nanohybrid showed high catalytic activity and improved stability for ORR compared to commercial Pt/C (20% by weight of Pt). The superior performance provided by the MnO_2 —Ir nanohybrid may be related to (i) the significant concentration of reduced Mn^{3+} species, leading to an increase in the concentration of oxygen vacancies on its surface; (ii) the presence of strong metal-support interactions, in which the electronic effect between MnO_x and Ir can enhance the ORR process; and (iii) the unique structure composed of ultrasmall sizes of Ir on the nanowire surface that enable the exposure of high-energy surfaces/facets, high surface-to-volume ratios, and their uniform dispersion.

Keywords

Controlled Synthesis; Palladium; Manganese Dioxide; Energy; Electrocatalysis.

Sumário

1	Introdução	16
2	Revisão Bibliográfica	19
2.1	Nanotecnologia e Nanomateriais	19
2.2	Estratégias de Síntese de Nanomateriais	22
2.3	Mecanismo de formação de nanopartículas	24
2.4	Nanomateriais na Conversão de Energia	25
2.4.1	Reação de Redução do Oxigênio	26
2.4.1.1	RRO com catalisador de óxido de manganês	26
2.4.2	Reação de Oxidação do Etanol	28
2.4.2.1	ROE com catalisador de Pd	29
3	Métodos Experimentais	30
3.1	Nanoflores de Paládio	30
3.1.1	Síntese Controlada das Nanoflores de Paládio	30
3.1.2	Caracterização das Nanoflores de Paládio	30
3.1.2.1	Microscopia Eletrônica de Transmissão	30
3.1.2.2	Difração de Raios X	31
3.1.2.3	Espectrofotômetro UV-Visível	31
3.1.3	Estudo Eletroquímico	31
3.2	Nanofios de Dióxido de Manganês	32
3.2.1	Síntese Controlada dos Nanofios de Dióxido de Manganês	32
3.2.1.1	Síntese dos Nanofios de Dióxido de Manganês Decorados com Nanopartículas de Iridio	32
3.2.2	Caracterização dos Nanofios de Manganês Decorados com Nanopartículas de Iridio	33
3.2.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	33
3.2.2.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão	33
3.2.2.3	Método Brunauer–Emmett–Teller e Barrett–Joyner–Halenda	33
3.2.2.4	Difração de Raios X	34
3.2.2.5	Redução à Temperatura Programada com Hidrogênio	34
3.2.2.6	Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente	34
3.2.2.7	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	34
3.2.3	Estudos Eletroquímicos	35
4	Resultados e Discussão	37
4.1	Nanoflores de Paládio	37
4.2	Nanofios de Dióxido de Manganês Decorados com Nanopartículas de Iridio	59
5	Conclusões	76
A	Artigos publicados	86

Lista de figuras

Figura 2.1	Porcentagens entre superfície e volume de nanopartículas metálicas versus tamanho. Adaptado de [19].	20
Figura 2.2	Densidades de corrente máximas para oxidação do ácido fórmico empregando nanocristais de Pd com diferentes formas, envolvidos por facetas {111} e {100} em diferentes proporções. Adaptado de [20].	21
Figura 2.3	Arranjos atômicos e valores de energia de superfície para as facetas de superfície γ_{100} , γ_{110} e γ_{111} (da esquerda para a direita, respectivamente). Adaptado de [20].	22
Figura 2.4	Esquema mostrando as abordagens de top down (cima para baixo) e de bottom up (baixo para cima) em nanotecnologia)	23
Figura 2.5	Mecanismo de nucleação e crescimento para formação de nanopartículas proposto por LaMer e Dinegar. Adaptado de [31].	25
Figura 2.6	Representação esquemática das vias paralelas para o etanol. Adaptado de [50]	28
Figura 4.1	Imagens de TEM (A, C, E, G e I) e histogramas de distribuições de tamanho de partícula (B, D, F, H e J) para nanoflores de Pd exibindo tamanhos controlados obtidos por redução de $PdCl_4^{2-}$ usando hidroquinona (agente redutor) em função da temperatura da reação: 20 °C (A-B), 40 °C (C-D), 60 °C (E-F), 80 °C (G-H) e 100 °C (I-J).	39
Figura 4.2	Imagens ADF-STEM (A-C), TEM (D-F) e HRTEM (G-I) de nanoflores de Pd obtidas a 40 °C (A, D e G), 60 °C (B, E e H) e 80 °C (C, F e I).	40
Figura 4.3	Resultados de DRX de nanoflores de Pd com tamanhos controlados obtidos pela redução de $PdCl_4^{2-}$ utilizando hidroquinona (agente redutor) em função da temperatura de reação.	41
Figura 4.4	Imagens de TEM (A – F) para nanoflores de Pd obtidas a 20 °C em função do tempo de crescimento do Pd: 1 h (A), 2 h (B), 4 h (C), 6 h (D), 12 h (E) e 24 horas (F). Primeiramente, nanopartículas de Pd foram produzidas após 1 h de reação (A). À medida que a reação prosseguia até $t = 2$ h (B), surgiram nanopartículas de Pd (formadas a partir da fusão desses nanoaglomerados de Pd), que serviram como sementes para (i) a fixação adicional de nanoaglomerados de Pd e (ii) nucleação heterogênea de Pd (átomos de Pd recém-formados a partir da redução de $PdCl_4^{2-}$ levando à formação de nanoflores maiores (C – F).	43

Figura 4.5	Imagens TEM (A-D) para nanopartículas de Pd obtidas a 100 °C em função do tempo de crescimento do Pd: 15 s (A), 1 min (B), 1 h (C) e 24 h (D). Na primeira etapa, os mesmos nanoaglomerados de Pd (A) são produzidos rapidamente (em apenas 15 s) em relação aos mostrados na Figura 4.4 A. Então, eles levaram à formação de múltiplas nanopartículas agregadas de Pd após 1 min de reação (B) da fusão dos nanoaglomerados de Pd, e nenhum crescimento adicional pôde ser detectado mesmo após 24 h de reação (C-D).	45
Figura 4.6	Imagens HAADF-STEM (A-D) detalhando os estágios iniciais da síntese de nanoflores de Pd a 100 °C. Nanoaglomerados de Pd (A e B) se fundem para formar múltiplas nanopartículas agregadas de Pd ca. 8 nm de tamanho contendo vários satélites de Pd (1-2 nm) aderidos à sua superfície (C e D).	46
Figura 4.7	Espectros de extinção UV-Vis em função do tempo de reação/crescimento durante a síntese de nanoflores de Pd em função da temperatura. (A) 20 °C, (B) 60 °C e (C) 100 °C.	47
Figura 4.8	Imagens TEM de nanoflores de Pd obtidas a 40 °C em função da quantidade de PVP: (A) 0 (ausência de PVP), (B) 5, (C) 10, (D) 20, (E) 30 e, (F) 50mg.	49
Figura 4.9	Gráficos da conversão do precursor $PdCl_4^{2-}(aq)$ por hidroquinona (A) e de $\ln(C_t/C_0)$ (B) em função do tempo de reação para diferentes temperaturas: 20 °C (linha preta), 40 °C (linha cinza), 60 °C (linha verde), 80 °C (linha vermelha) e 100 °C (linha azul).	51
Figura 4.10	Gráfico de Ln versus 1/T	52
Figura 4.11	Imagens de TEM das nanoflores de Pd obtidas a 100 °C em função do volume de uma solução de KCl 12 mM adicionada antes de iniciar as reações: (A) 20, (B) 50 e (C) 200 μ L.	53
Figura 4.12	Voltamogramas cíclicos para nanoflores de Pd de 12 nm em solução de KOH 0,1 mol L^{-1} e solução de KOH 0,1 mol L^{-1} contendo 1,0 mol L^{-1} de EtOH em taxas de varredura de 25 $mV s^{-1}$.	55
Figura 4.13	Voltamogramas cíclicos (A-D) para o catalisador comercial de Pd/C e nanoflores de Pd: (A) na ausência de etanol em uma solução de KOH 0,1 mol L^{-1} , (B-C) na presença de 1,0 mol L^{-1} de solução de EtOH contendo 0,1 mol L^{-1} KOH e taxas de varredura de 5 $mV s^{-1}$ (B), 25 $mV s^{-1}$ (C) e 100 $mV s^{-1}$ (D).	57
Figura 4.14	(A) Gráfico de corrente e potencial do vulcão em função dos tamanhos de partículas de nanoflores de Pd em taxas de varredura de 5 $mV s^{-1}$. (B) Testes de estabilidade para nanoflores de 12 nm-Pd e catalisador comercial de Pd.	58
Figura 4.15	Imagens de SEM dos nanofios de MnO_2 (A) e nanofios de MnO_2 -Ir (B); BF-STEM (C,D); e HRTEM (E,F) do eletrocatalisador MnO_2 -Ir.	59
Figura 4.16	(A) HRTEM e (B) Histograma da distribuição de NPs nos nanofios MnO_2 -Ir.	60

Figura 4.17	Imagens HRTEM das NPs ultrapequenas individuais de Ir na superfície do MnO_2 .	61
Figura 4.18	(A – C) DF-STEM, (D – F) HAADF-STEM e (G – I) Mapas de STEM-EDS do Mn (vermelho, G), O (verde, H) e Ir (amarelo, I) do eletrocatalisador MnO_2 —Ir.	61
Figura 4.19	(A) Padrões de difração e (B) Perfis de TPR dos nanofios de α - MnO_2 antes e depois da deposição das NPs ultrapequenas de Ir.	63
Figura 4.20	(A) Espectros de pesquisa XPS do MnO_2 e MnO_2 —Ir (curvas pretas e vermelhas, respectivamente). (B,E) Mn 3s para MnO_2 (B) e MnO_2 —Ir (E). (C,F) Mn 2p para MnO_2 (C) e MnO_2 —(F) e Ir 4f para MnO_2 —Ir (D).	65
Figura 4.21	Espectros EDS do MnO_2 (A) e MnO_2 -Ir (B).	65
Figura 4.22	Mapeamento de STEM-EDS dos elementos Ir (amarelo, A), Cl (azul, B) e Ir e Cl (amarelo e azul, C).	66
Figura 4.23	Imagens de HRTEM (A-B) e FFT (C).	68
Figura 4.24	Curvas de voltametria cíclica do eletrodo de carbono vítreo modificado com os nanofios de MnO_2 e o eletrocatalisador MnO_2 —Ir em uma solução de KOH 0,1 mol L^{-1} saturada com O_2 em temperatura ambiente e uma taxa de varredura de 25 mV/s.	69
Figura 4.25	(A) LSVs para os nanofios de MnO_2 e (B) eletrocatalisador MnO_2 —Ir em solução de KOH 0,1 mol L^{-1} saturada com O_2 , $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. (C) Curvas de polarização para RRO em materiais MnO_2 , MnO_2 -Ir e 1,2% em peso de Pt/C, em solução de KOH 0,1 mol L^{-1} , $f = 1600 \text{ rpm}$, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente. (D) Gráficos de Koutecky-Levich para a reação de redução de oxigênio em MnO_2 -Ir e MnO_2 , em 0,1 mol L^{-1} de KOH, em diferentes velocidades de rotação do eletrodo, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente.	71
Figura 4.26	Curvas de polarização para a RRO em materiais MnO_2 , MnO_2 -Ir e 20% em peso de Pt/C, em solução de KOH 0,1 mol L^{-1} , $f = 1600 \text{ rpm}$, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente.	72
Figura 4.27	Gráfico Tafel para o eletrocatalisador Pt/C e MnO_2 —Ir em KOH 0,1 mol L^{-1} saturado com O_2 .	73
Figura 4.28	(A) Comparação entre as curvas de polarização da RRO dos eletrocatalisadores MnO_2 —Ir e Pt/C e (B) Curvas de polarização da RRO registradas para o eletrocatalisador MnO_2 -Ir sem metanol e a 0,05 M de álcool.	75
Figura 4.29	Curvas de polarização para RRO do MnO_2 , (1,2%) em peso de Pt/C e Ir/C. Condições: 0,1 mol. L^{-1} KOH, $f = 1600 \text{ rpm}$, $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$.	75

Lista de tabelas

Tabela 4.1	Dados produzidos pelo Refinamento de Rietveld para as nanoflores de paládio.	42
Tabela 4.2	Propriedades químicas e texturais medidas por ICP-OES e fisissorção de N_2 para os nanofios de MnO_2 antes e depois da deposição de NPs de Ir.	62

Lista de Abreviaturas

Å – angstrom

ADF - STEM – Anular Dark Field – Scanning Transmission Electron Microscopy

Ads – Adsorvido

Ag – Prata

AgCl – Cloreto de Prata

aq – Aquoso

Au – Ouro

BET – Brunauer, Emmett e Teller

BJH – Barrett, Joyner e Halenda

C – Carbono

CFC – Cúbica de Face Centrada

CH_3CH_2OH – Etanol

CH_3CHO – Acetaldeído

CH_3CO – Acetila

CH_3COO – Acetato

CH_3COOH – Ácido acético

Cl – Cloro

cm^3/g – Centímetros cúbicos por grama

Co – Cobalto

CO – Monóxido de Carbono

CO_2 – Dióxido de Carbono

Cu – Cobre

CV – Voltametria cíclica

DLVO – Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek

DRX – Difração de Raios X

EAS – Electroactive Surface Area

EG – Etilenoglicol

EtOH – Etanol

eV – Elétron volt

Fe – Ferro

FFT – Fast Fourier Transform (Transformada rápida de Fourier)

g – Grama

h – Hora

H_2O – Água

H_2 – *TPR* – H_2 -Temperature Programmed Reduction (Redução a Temperatura Programada por H_2)

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

HCl – Ácido clorídrico

OH – Hidroxila

HQ – hidroquinona

HRTEM – High-Resolution Transmission Electron Microscopy

ICP-OES – Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

Ir – Irídio

$IrCl_3$ – Cloreto de Irídio

K – Potássio

k – Constante de Velocidade

KCl – Cloreto de Potássio

keV – Quilo Eletron Volt

K-L – Koutecky-Levich

KOH – Hidróxido de Potássio

Ln – Logaritmo Natural

LSV – Linear Scanning Voltammetry (Voltametria de Varredura Linear)

m^2/g – Metro Quadrado por Grama

TEM – Transmission Electron Microscopy

SEM – Scanning Electron Microscopy

mg – Miligrama

Min – Minutos

mL – Mililitro

mM – Milimolar

Mn – Manganês

Mn_2O_3 – Óxido de manganês(III)

Mn_3O_4 – Óxido de manganês(II, III)

MnO – Monóxido de Manganês

MnO_2 – Dióxido de Manganês

MnOOH – Óxido-Hidróxido de Manganês

mV – Milivolts

N – Nitrogênio

$NaBH_4$ – Borohidreto de Sódio

Ni – Níquel

nm – Nanômetros

NPs – Nanopartículas

O – Oxigênio

Pd – Paládio

$PdCl_4^{2-}$ – Íon Tetracloropaladato

Pt – Platina

PVP – Polivinilpirrolidona

RDE – Rotating Disk Electrode (Eletrodo de Disco Giratório)

Rh – Ródio

ROE – Reação de Oxidação do Etanol

rpm – Rotação por Minuto

RRO – Reação de Redução do Oxigênio

s – Segundos

Sat – Saturado

STEM – Scanning Transmission Electron Microscopy

ul – Microlitro

UV Vis – Espectroscopia no Ultravioleta Visível

V – Volts

XEDS – Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia)

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

1

Introdução

Em função do rápido desenvolvimento da economia e da sociedade e, por consequência, maior consumo de energia, cientistas e especialistas estão cada vez mais empenhados em desenvolver tecnologias eficientes de conversão de energia na intenção de reduzir a dependência do uso de combustíveis fósseis e propiciar sistemas mais sustentáveis que aliviem a crescente poluição ambiental. [1]

Partindo desse princípio, diversas alternativas (energia solar, eólica, das ondas e hidrelétricas) surgiram para substituir os combustíveis fósseis e atingir a meta de uma sociedade verde, econômica e sustentável. No entanto, tais energias estão inevitavelmente sujeitas as intermitências naturais. [2, 3] Desta forma, ainda há necessidade de encontrar novos sistemas que atendam essa demanda.

Diante dessa problemática, novos estudos estão sendo realizados acerca de rotas eletroquímicas de conversão de energia. Atualmente, as tecnologias significativamente promissoras para resolução da crise energética, que proporcionam baixa emissão de poluentes e alta eficiência na conversão de energia, são a eletrólise da água, conversão de dióxido de carbono, células de combustível e baterias de metal-ar. [4]

Para a utilização adequada desses sistemas eletroquímicos é necessário a presença de um eletrocatalisador. O eletrocatalisador visa melhorar suas eficiências de conversão de energia com alta atividade, durabilidade e seletividade, além disso, por meio da modificação da sua composição, estrutura e tamanho eles apresentarão características diferentes em termo da taxa de transferência/separação de carga, condutividade e caminho de transferência de íons. [3]

A utilização de eletrocatalisadores em escala nanométrica oferecem muitas vantagens na conversão de energia, já que é um processo que envolve interação física e/ou reação química na superfície ou interface, de modo que a área superficial específica, a energia superficial e a química da superfície desempenham um papel muito importante. Os impactos de superfície não estão limitados apenas à cinética e taxa. A energia de superfície e a química da superfície podem ter influências apreciáveis ou significativas na termodinâmica de reações heterogêneas que ocorrem na interface, na nucleação e subsequente

crescimento quando as transições de fase estão envolvidas. [5]

Nos últimos anos o eletrocatalisador mais comumente utilizado para os processos de conversão de energia é a platina (Pt), devido o alto desempenho e a eficiência catalítica. Porém, esse metal apresenta alto custo e baixa abundância, o que o torna economicamente desfavorável. [6, 7] Assim, estudos têm sido realizados na intenção de desenvolver eletrocatalisadores que superem esses desafios. Por exemplo, a utilização de eletrocatalisadores de paládio (Pd) na reação de oxidação do etanol (ROE) já vem sendo relatada na literatura como uma alternativa eficaz aos eletrocatalisadores a base de Pt. [8] Isso se deve porque, (i) O paládio está no mesmo grupo e compartilha propriedades físico-químicas semelhantes com a platina. (ii) O Pd possui um potencial de oxidação relativamente alto, garantindo assim uma estabilidade razoavelmente boa durante a operação eletroquímica de longo prazo e (iii) Seu custo médio é de 1/3 a 1/2 da Pt, o que pode diminuir consideravelmente o custo geral dos nanoeletrocatalisadores. [9] Já para a reação de redução do oxigênio (RRO), os óxidos, particularmente o dióxido de manganês (MnO_2) são uma alternativa interessante aos metais nobres, devido ao seu baixo custo, alta abundância e uma boa atividade catalítica. [10] Porém, sua principal limitação é que a reação tende a formar de peróxido de hidrogênio (reação que libera 2 elétrons), enquanto que os metais nobres como Pt levam o mecanismo da reação para a formação de água (reação que libera 4 elétrons). Por isso, o uso de MnO_2 tem menor eficiência na geração de corrente elétrica. [11] Uma forma de superar essa limitação e melhorar a performance dos materiais de MnO_2 é através da deposição de nanopartículas metálicas na sua superfície. [11] O irídio (Ir) é um metal nobre, já muito estabelecido na literatura como um excelente catalisador para RRO. [12] Relatos sobre o seu acoplamento na superfície do MnO_2 são escassos e, portanto, precisa ser melhor compreendido. [13, 14]

O presente trabalho propõe, portanto, investigar duas classes específicas de nanomateriais sintetizados de forma controlada para serem aplicados como eletrocatalisadores heterogêneos nas reações de oxidação do etanol e redução do oxigênio. A primeira classe refere-se ao desenvolvimento de nanomateriais porosos baseados em Pd e a segunda classe refere-se a síntese de nanohíbridos de nanofios de MnO_2 decorados com nanopartículas de Ir. Tendo em vista o objetivo principal, os específicos são:

- Preparar nanoestruturas porosas de Pd com tamanhos diferentes.
- Preparar nanohíbridos compostos de nanofios de MnO_2 decorados com nanopartículas de Ir.
- Caracterizar as nanoestruturas obtidas por técnicas como, Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia Eletrônica

de Transmissão, Análise de Adsorção-Dessorção de Nitrogênio através da equação BET, Temperatura Programada de Redução, Mapeamento Químico por Energia Dispersiva de Raios X, Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X, entre outras.

- Avaliar a atividade eletroquímica para conversão de energia por meio da reação de oxidação do etanol com as nanoestruturas porosas de Pd e reação de redução do oxigênio com os nanofios híbridos de óxidos metálicos MnO_2 com nanopartículas de Ir.

A presente tese está organizada em cinco capítulos. O primeiro capítulo consiste desta introdução. O segundo capítulo ("Revisão Bibliográfica") aborda o histórico e conceitos fundamentais da nanotecnologia, assim como estratégias de síntese de nanomateriais, mecanismos de formação de nanopartículas e a aplicação de nanoestruturas na conversão de energia. O terceiro capítulo ("Métodos Experimentais") descreve as metodologias de síntese das nanoestruturas de paládio de dióxido de manganês, bem como as técnicas de caracterização utilizadas. O quarto capítulo ("Resultados e Discussões") apresenta e discute os resultados obtidos. Finalmente, o quinto capítulo ("Conclusões") apresenta as conclusões.

2

Revisão Bibliográfica

2.1

Nanotecnologia e Nanomateriais

A nanotecnologia vem sendo considerada uma das áreas mais promissoras dos últimos anos. Apesar da sua recente notoriedade, o uso dos nanomateriais, mesmo que de forma não intencional, vem sendo produzidos e aplicados desde as civilizações antigas. [15]

A primeira vez que o conceito de nanotecnologia surgiu, foi em 1959 com a palestra de “There’s Plenty of Room at the Bottom” de Richard Feynman, [16] porém o uso do termo ‘nanotecnologia’ só foi abordado em 1974 por Norio Taniguchi. Desta forma, a primeira definição concreta de nanotecnologia surgiu como a obtenção e caracterização de estruturas com tamanho na faixa de aproximadamente 1 - 100 nanômetros (10^{-9} m). [17] Em 2012 a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) propôs um conceito mais específico, que determina a nanotecnologia como a manipulação de materiais com dimensões em nanoescala (aproximadamente 1 nm a 100 nm) com estrutura, propriedades e interações diferentes dos materiais macroscópicos. [17]

Comparando o mesmo material, porém em escalas diferentes (nano x macro) é possível considerar que não há somente a mudança de tamanho, mas também podem ocorrer alterações nas suas propriedades. Uma das propriedades dependentes do tamanho mais conhecidas dos nanomateriais é sua alta relação entre área superficial e volume. [18] A Figura 2.1 mostra as relações entre tamanho de partícula versus porcentagem de átomos de superfície para nanopartículas esféricas. [19] Pode-se observar que, à medida que o tamanho das nanopartículas diminui, maior é a quantidade de átomos na superfície. A grande área de superfície em relação ao volume de nanoestruturas é a origem de uma série de aplicações únicas, especialmente em catálise. [18]

Além do tamanho, está bem estabelecido que as propriedades das nanoestruturas dependem de um conjunto de parâmetros físico-químicos, incluindo composição (mono- bi- ou multimetálicos), forma geométrica (facetamento ou arranjo de átomos na superfície) e estrutura (convexa, côncava, sólida, oca ou

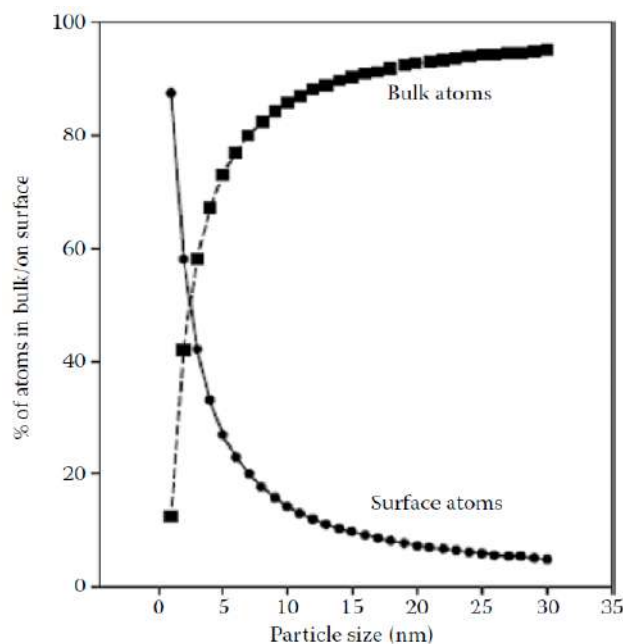


Figura 2.1: Porcentagens entre superfície e volume de nanopartículas metálicas versus tamanho. Adaptado de [19].

porosa). [20] Durante o processo de síntese, todos esses parâmetros podem ser controlados possibilitando otimizar o desempenho para determinada aplicação. Como um exemplo clássico, controlar a forma de uma nanoestrutura fornece uma estratégia eficaz para controlar suas propriedades catalíticas. [20, 21]

A Figura 2.2 ilustra exatamente esse efeito, através da síntese controlada de diferentes formas de nanoestruturas de Paládio (Pd) para a reação catalítica do ácido fórmico, foi observado que os nanocubos de Pd envoltos por facetas $\{100\}$ são significativamente mais ativos em relação às outras formas que expõem facetas $\{111\}$ e $\{100\}$ ou $\{111\}$ à reação de oxidação do ácido fórmico. Esse fato pode ser explicado pelas diferenças na energia da superfície de cada faceta.

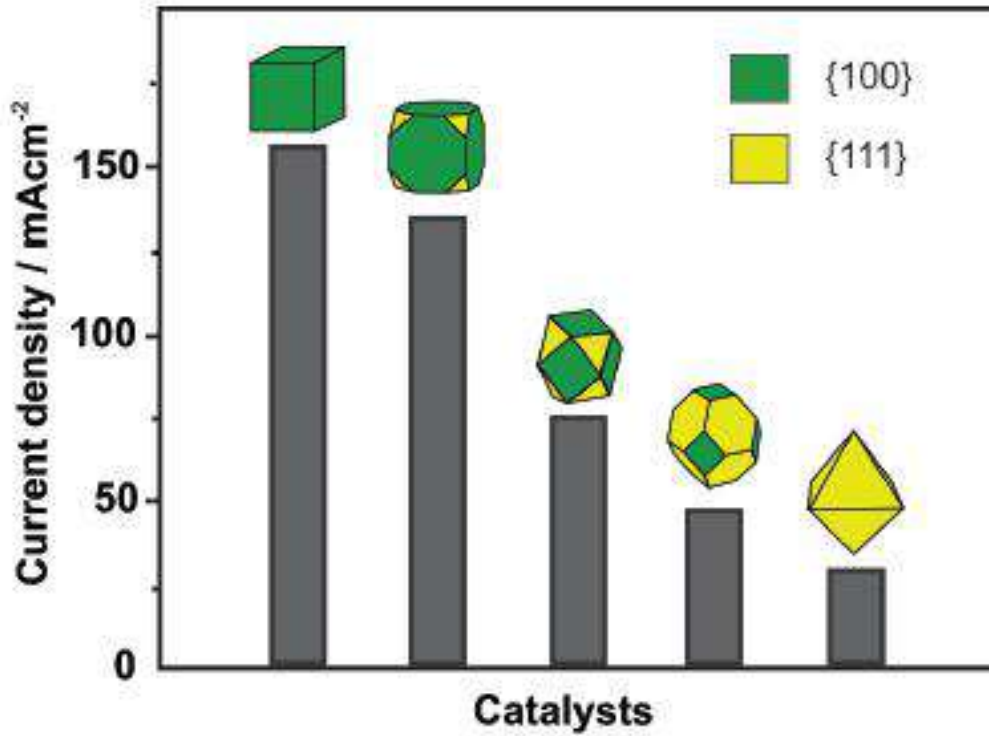


Figura 2.2: Densidades de corrente máximas para oxidação do ácido fórmico empregando nanocristais de Pd com diferentes formas, envolvidos por facetas {111} e {100} em diferentes proporções. Adaptado de [20].

A energia de superfície (γ) pode ser definida como a energia necessária para criar uma unidade de área de uma “nova” superfície, ou como o excesso de energia livre por unidade de área para uma determinada face cristalográfica, [22] de acordo com a Equação 2.1:

$$\gamma = \left(\frac{1}{2}\right)N_b\varepsilon\rho \quad (2-1)$$

onde N_b é o número de ligações que precisam ser quebradas para produzir a nova superfície, ε é a força de ligação e ρ é a densidade dos átomos da superfície. Considerando um cristal com estrutura Cúbica de Face Centrada (CFC), como Ag, Au, Pd, Pt, Cu, com um parâmetro de rede α , as energias de superfície das facetas cristalográficas de baixo índice, que normalmente envolvem nanocristais de metais nobres, podem ser estimadas como: $\gamma_{100}=4(\varepsilon/a^2)$, $\gamma_{110}=4,24(\varepsilon/a^2)$, $\gamma_{111}=3,36(\varepsilon/a^2)$ resultando na sequência energética de $\gamma_{111}<\gamma_{100}<\gamma_{110}$ como mostrado em Figura 2.3. [20]

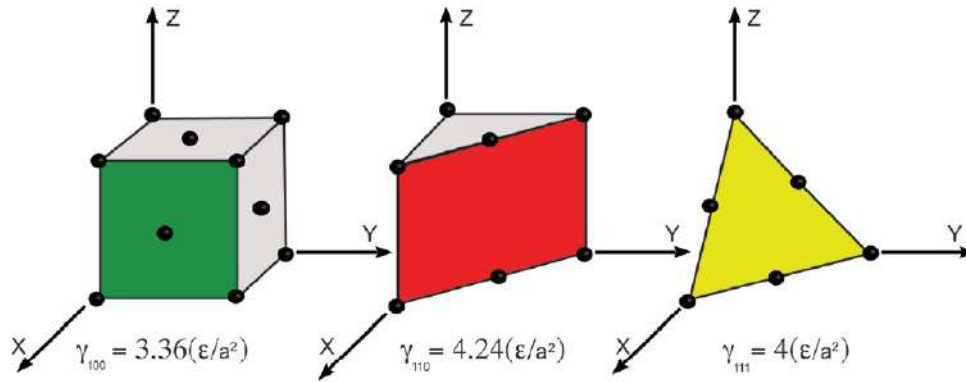


Figura 2.3: Arranjos atômicos e valores de energia de superfície para as facetas de superfície γ_{100} , γ_{110} e γ_{111} (da esquerda para a direita, respectivamente). Adaptado de [20].

2.2

Estratégias de Síntese de Nanomateriais

Desde a descoberta de que os nanomateriais podem ser fabricados de forma específica para cada aplicação, através do controle dos seus parâmetros, tamanho, forma, composição e estrutura, uma intensa pesquisa tem sido realizada para o desenvolvimento de novos métodos de síntese para obtenção das mais diversas nanoestruturas. Nesse contexto, uma série de protocolos foram produzidos, porém todos eles podem ser classificados como parte de duas abordagens básicas definidas como “top down” (de cima para baixo) e “bottom up” (de baixo para cima). [23]

Conforme ilustrado na Figura 2.4, a abordagem “top down” é identificada quando estruturas maiores são reduzidas a tamanhos menores (nanoescala), como moagem mecânica, deposição física de vapor, litografia entre outras. [24] Por outro lado, na abordagem “bottom up”, os nanomateriais são produzidos a partir de átomos, moléculas ou clusters. Isso inclui, redução química, deposição química de vapor, hidrotermal, processo sol-gel e etc. Entre essas duas abordagens, a “bottom up”, se destaca devido à sua alta produtividade em termos de quantidade de nanopartículas obtidas durante a síntese, o que facilita sua aplicação industrial, menor custo e possibilidade de manipular parâmetros que possibilitam a síntese controlada. [25] Contudo, o controle sobre a uniformidade dos nanomateriais produzidos ainda é um desafio. [20]

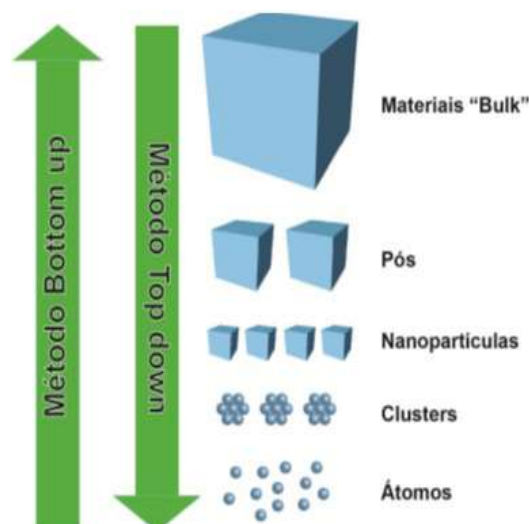


Figura 2.4: Esquema mostrando as abordagens de top down (cima para baixo) e de bottom up (baixo para cima) em nanotecnologia)

Considerando essa abordagem e os seus infinitos métodos, a redução química e o método hidrotermal vêm ganhando uma enorme notoriedade devido sua facilidade de síntese dos nanomateriais. A redução química é mais comumente utilizada para fabricação de nanoestruturas metálicas, principalmente de metais nobres como Au, Ag, Pd, Rh e Pt. [18] Este método envolve tipicamente quatro materiais principais: (i) solvente (água, álcoois, hidrocarbonetos); (ii) precursor metálico que será reduzido pelo agente redutor; (iii) agente redutor (borohidreto de sódio, hidrazina, hidroxilamina, citrato de sódio, açúcares, álcoois, aldeídos, amidas e aminas) doa elétrons e reduz os sais metálicos a átomos metálicos de valência zero; e (iv) agente estabilizante (surfactantes, polímeros, biomoléculas) que podem ser absorvidos na superfície da nanoestrutura e evita sua agregação. [18, 26, 27] Em alguns casos quando a forma quer ser controlada ainda há a presença do direcionador de forma. Esse agente possibilita interações específicas com certas facetas das nanoestruturas metálicas, que podem alterar a cinética de redução e induzir o crescimento anisotrópico dos nanomateriais. [18, 28]

No método hidrotermal, só existe a necessidade do solvente e dos precursores (e redutores em algumas reações) desejados serem acondicionados em um sistema fechado com temperatura e pressão acima da temperatura ambiente. [29] O aquecimento desse sistema permite que a pressão autógena no recipiente aumente e, por consequência, há um aumento significativo da reatividade dos agentes redutores e precursores. [18] O controle sobre o tipo de nanoestrutura sintetizada pode ser realizado através do ajuste de parâmetros da reação, como a concentração dos precursores, temperatura e o tempo. [30]

2.3

Mecanismo de formação de nanopartículas

Em linhas gerais o mecanismo de formação de nanopartículas é compreendido pelas etapas de nucleação e crescimento. A nucleação é o processo inicial na formação de um cristal a partir de uma solução, líquido, vapor ou sólido, no qual um pequeno número de íons, átomos ou moléculas se arranjam em um padrão característico de um sólido cristalino onde novas partículas são depositadas à medida que o cristal cresce (nucleação homogênea), ou se depositam nas superfícies dos recipientes, ou em impurezas insolúveis, etc. (nucleação heterogênea). [31, 32] Durante o crescimento os núcleos formados aumentam de tamanho.

Os princípios básicos para o entendimento da nucleação e crescimento na formação de nanoestruturas são descritos por LaMer e Dinegar. [33] Eles discutem que a criação de uma nanopartícula envolve três etapas fundamentais: (i) produção de átomos; (ii) nucleação a partir da agregação de átomos e (iii) crescimento de nanocristais a partir da adição de átomos. Esse processo é representado na Figura 2.5 (Curva de LaMer) que mostra a mudança na concentração atômica durante os processos de nucleação e crescimento em função do tempo. Na primeira etapa, os átomos metálicos são produzidos através da redução de íons metálicos com reagentes redutores ou da decomposição térmica de compostos organometálicos. Uma vez que a concentração atômica excede o ponto de supersaturação (C_{min}), os átomos começam a se agregar para formar pequenos aglomerados estáveis (ou seja, núcleos) via autonucleação (ou nucleação homogênea), caracterizando a segunda etapa. Posteriormente, a concentração de átomos cai rapidamente abaixo do nível mínimo de supersaturação (C_{min}) e nenhum evento de nucleação adicional ocorrerá. Então, na terceira etapa, o tamanho dos núcleos aumenta gradativamente devido à adição contínua de átomos metálicos. Nesta fase, uma vez que um cluster tenha crescido além de um certo tamanho crítico, a energia de ativação para a flutuação estrutural se tornará tão alta que o cluster eventualmente ficará preso em uma estrutura bem definida. Este ponto crítico marca o nascimento de uma semente. Esta semente cresce para formar o nanocristal final através da adição de átomos de metal até que a concentração diminua para C_S (solubilidade concentração de nanocristais). [31, 32, 33]

No entanto, do ponto de vista do controle sobre a forma das nanoestruturas, a teoria clássica de nucleação não explica os vários caminhos de cristalização e os resultados que emanam do mesmo experimento. [34] As inadequações da teoria clássica da nucleação decorrem principalmente de algumas de suas suposições super simplificadas, incluindo (i) o núcleo é modelado como uma

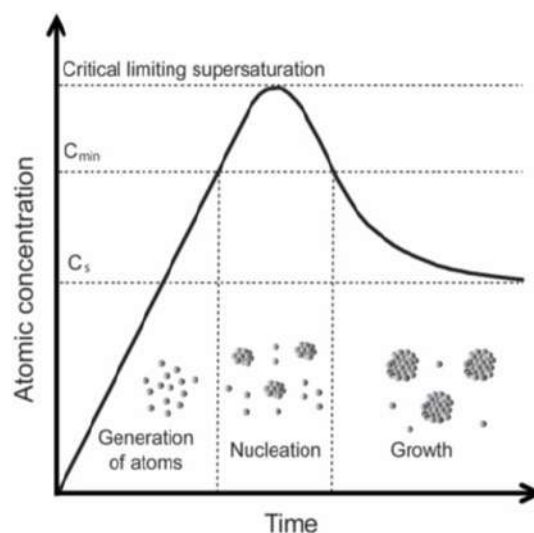


Figura 2.5: Mecanismo de nucleação e crescimento para formação de nanopartículas proposto por LaMer e Dinegar. Adaptado de [31].

esfera perfeita; (ii) a densidade e a energia superficial do núcleo são invariantes em tamanho; (iii) o núcleo cresce tomando um monômero por vez, e (iv) o processo de nucleação é descrito pela cinética de estado estacionário. [35] Uma vez que a nucleação é um processo altamente dinâmico que envolve núcleos de forma irregular que crescem com energias de superfície dependentes de tamanho, defeitos internos, impurezas e colisões núcleo-núcleo, teorias mais abrangentes são necessárias para explicar adequadamente o processo de nucleação. [34]

2.4

Nanomateriais na Conversão de Energia

O desenvolvimento da nanotecnologia proporcionou a resolução de uma série de desafios no desempenho de dispositivos focados para conversão de energia, como, tensão de saída, eficiência de conversão e estabilidade. [36] De maneira que, os nanomateriais oferecem muitas vantagens nesta aplicação, já que esse processo envolve interação física e / ou reação química na superfície ou interface e, portanto, a área de superfície específica, a energia de superfície e a química da superfície desempenham um papel muito importante. [37]

A busca por fontes alternativas para a conversão de energia é de extrema importância, já que demanda de energia aumenta progressivamente em função do crescimento populacional, e ao mesmo tempo há o esgotamento dos recursos fósseis. Desta forma, é necessário ter fontes alternativas que sejam ambientalmente amigáveis, seguras e renováveis. [38] Entre as possibilidades são a reação de redução do oxigênio e a reação de oxidação que são duas abordagens

amplamente promissoras para obter energia limpa e renovável.

2.4.1

Reação de Redução do Oxigênio

Em geral, a reação de redução do oxigênio (RRO) em um eletrólito aquoso pode ocorrer através de duas vias: uma via direta que envolve 4 elétrons e produz água (H_2O) em meio ácido ou ânion hidróxido (OH^-) em meio básico e uma via parcial que envolve 2 elétrons e produz peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em meio ácido ou hidroperoxila (HO_2^-) em meio básico. [39, 40] Em solventes apróticos não aquosos e / ou em soluções alcalinas, a via de redução de 1 elétron de O_2 para superóxido (O_2^-) também pode ocorrer. [40, 41] O mecanismo da reação eletroquímica de redução do O_2 é bastante complicado e envolve muitos intermediários, dependendo principalmente da natureza do material do eletrodo, do catalisador e do eletrólito. [41]

A via de redução total ($4e^-$) é mais desejável para RRO do que a via de redução parcial ($2e^-$), uma vez que sua eficiência é mais aprimorada e a reatividade do peróxido de hidrogênio é relativamente alta em comparação com a estabilidade da água. [42, 43, 44] Assim, a escolha do catalisador para a RRO deve ser para aquele que tem preferência a redução total. [42]

A conversão "direta" de O_2 em H_2O envolve um mecanismo dissociativo, onde a primeira etapa é a adsorção de O_2 na superfície do catalisador seguida pela quebra da ligação oxigênio-oxigênio resultando em átomos de oxigênio adsorvidos. Posteriormente, a transferência de elétrons para os átomos de oxigênio adsorvidos na forma de adição de hidrogênio, produz grupos hidroxila ligados à superfície. A redução e a protonação adicionais do grupo hidroxila produzem a molécula de H_2O , deixando para trás a superfície do catalisador. Por outro lado, a redução parcial de O_2 segue um mecanismo associativo em que a adsorção de O_2 na superfície do catalisador não leva à clivagem de oxigênio-oxigênio. Esta via alternativa de redução de dois elétrons finalmente gera H_2O . [44]

2.4.1.1

RRO com catalisador de óxido de manganês

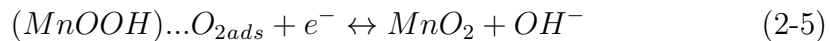
Atualmente, catalisadores de óxidos de manganês tem atraído bastante atenção para substituir os metais nobres, como a platina, para a RRO. [44] Isso se deve a alta estabilidade, disponibilidade, baixo custo, estados de oxidação variáveis e propriedades catalíticas eficazes e capazes de catalisar a reação RRO. [44] No entanto, eles apresentam baixa condutividade elétrica, propriedade desfavorável para a transferência eletrônica rápida durante o

processo eletroquímico, vários estudos procuram superar essa barreira. [45] A utilização de estruturas de MnO_2 em escala nanométrica, possibilita o aumento da condutividade eletrônica com redução da resistência elétrica do catalisador, além de aumentar a área superficial da partícula. [46] Além disso, a criação de nanohíbridos de MnO_2 com Ir, Ni, Co, Fe, Cu entre outros, permite a transferência geral de 4 elétrons na RRO. [43, 44, 47, 48]

Não somente a redução da escala é eficiente para uma melhor reação de redução do oxigênio, mas as propriedades físicas e químicas das nanoestruturas de MnO_2 são altamente influenciadas por sua composição química, estrutura cristalográfica, bem como tamanho e forma que podem ser obtidas de maneira eficiente por meio da síntese controlada. [46] Na literatura, já foram comparadas 5 formas diferentes (nanofios, nanobastões, nanopartículas, nanotubos e nanoflores) de nanoestruturas de dióxido de manganês para a RRO, sendo reportado que os nanofios apresentaram melhor atividade eletrocatalítica e menor produção de peróxido de hidrogênio, de apenas (3,66%) comparado as outras estruturas. [49] Essa constatação pode ser atribuída ao fato de que os nanofios possuem sítios ativos compostos com duas ligações Mn-O encurtadas junto com uma distância Mn-Mn de 2,824 Å, que fornece um requisito ideal para o oxigênio adsorvido em um modo que favorece a via direta para a redução de 4 elétrons. E também pelo fato que essa geometria é enriquecida pelos planos cristalográficos (211), uma menor energia de ativação é necessária para que a reação aconteça na superfície. [49]

O mecanismo proposto para a RRO com dióxido de manganês segue as seguintes equações:

- Via direta de redução de 4 elétrons:



- Via parcial de redução de 2 elétrons





Em ambas as vias, de quatro e dois elétrons, o dióxido de manganês é convertido em oxihidróxido de manganês e durante esse processo, ocorre adsorção dissociativa de O_2 . A existência de vacâncias de oxigênio no óxido de manganês facilita a adsorção de oxigênio. A etapa determinante da velocidade da reação é a transferência de elétrons para a molécula de oxigênio adsorvido na via completa de redução de quatro elétrons (reação (2.4)) ou na via de redução de dois elétrons do peróxido de hidrogênio (reação (2.8)). [46]

2.4.2

Reação de Oxidação do Etanol

O etanol é um álcool renovável que é facilmente obtido pela fermentação de biomassa, processamento dos resíduos de biomassa ou pela reação catalítica do eteno com o vapor. Ele pode ser oxidado em dois tipos diferentes de ambientes: ambientes ácidos e básicos. O mecanismo de reação é diferente em ambos os ambientes, mas os produtos são os mesmos, sendo representado na Figura 2.6. [50, 51]

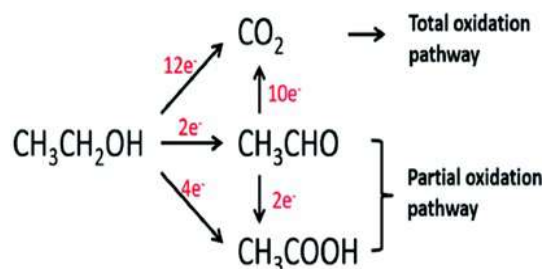


Figura 2.6: Representação esquemática das vias paralelas para o etanol. Adaptado de [50]

Como pode ser visto na Figura 2.6 a oxidação do etanol podem ocorrer através de duas reações: (i) a oxidação total para dióxido de carbono (CO_2) envolvendo 12 elétrons e (ii) oxidação parcial para acetaldeído (CH_3CHO) ou oxidação parcial para ácido acético (CH_3COOH) envolvendo 2 e 4 elétrons, respectivamente. [52] Em princípio, um processo de ROE de alta eficiência requer que a oxidação do etanol seja completa e forme CO_2 , no entanto, a via de oxidação parcial é geralmente preferencial pelos catalisadores, devido à sua cinética mais rápida em comparação com a via total. [53] De forma que, a oxidação parcial pode levar a formação de intermediários, que se adsorvem fortemente à superfície do catalisador, e o “envenena”, ou seja, o catalisador perde sua atividade. [54, 55] Dessa forma, a maior questão da utilização do etanol para conversão de energia são os catalisadores que devem apresentar

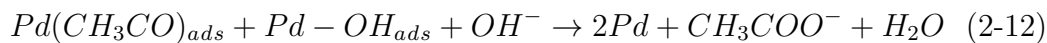
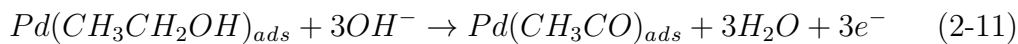
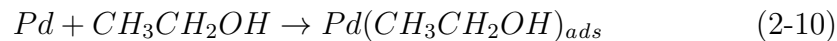
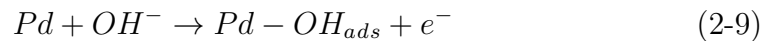
alta eletroatividade frente a reação de oxidação e oxidar completamente para CO_2 .

2.4.2.1

ROE com catalisador de Pd

O Pd é uma boa alternativa como catalisador para ROE, quando comparado a Pt é mais abundante, menos caro e tem atividade catalítica relativamente alta em meios alcalinos e tolerância ao envenenamento por espécies semelhantes ao CO. [56] Embora o Pd seja um bom eletrocatalisador para ROE [57], seu desempenho pode ser aprimorado ainda mais alterando seu tamanho, morfologia e o substrato de suporte. [57, 58, 59, 60] Por exemplo, nanopartículas de Pd nanoporosas apresentaram maior eficiência para a ROE e maior estabilidade catalítica em relação quando comparadas a nanopartículas com superfície plana. [61] A causa é uma maior área de superfície por conta dos poros que, por consequência, cria regiões de atividade catalítica comparativamente alta. [61]

O mecanismo da ROE com o catalisador de Pd considerando o meio alcalino, onde ele apresenta melhor atividade segue as seguintes etapas:



Na primeira etapa, os íons de OH^- fornecidos pelo meio alcalino reagem com a superfície do Pd. Nas 2ª e 3ª etapas, a reação da Pd com etanol dissociado ocorre em meio alcalino e fornece o Pd (CH_3CO) adsorvido no potencial de -0,7 V. O CH_3CO é fortemente adsorvido aos sítios ativos locais da superfície do paládio, e será removido da superfície do catalisador pelo OH^- , assim o etanol será continuamente oxidado com um aumento no potencial. A reação na quarta etapa é a etapa de determinação da taxa. O CH_3CO adsorvido na superfície do Pd retarda o processo de reação, bloqueando os sítios ativos. [50]

3

Métodos Experimentais

3.1

Nanoflores de Paládio

3.1.1

Síntese Controlada das Nanoflores de Paládio

Em um procedimento típico, 9,4 mL de uma solução aquosa de polivinilpirrolidona (PVP) (1 mg / mL) foram transferidos para um frasco de fundo redondo de 20 mL e agitados por 10 min, seguido pela adição de 170 µL de tetracloropaladato de potássio tri-hidratado $K_2PdCl_4 \cdot 3H_2O$ a 12 mM. Após 2 min, 100 µL de solução aquosa de hidroquinona a 30 mM foram adicionados a esta mistura. O controle sobre o tamanho das nanopartículas foi facilmente obtido alterando-se a temperatura da reação. Nesse caso, diferentes reações serão realizadas a 20, 40, 60, 80 e 100 °C. A fim de controlar e monitorar o crescimento das nanoflores de Pd, a reação foi extinta em diferentes intervalos de tempo: 15 s, 1 min, 5 min, 10 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 12 h e 24 h (várias reações paralelas foram realizadas). As reações foram extintas adicionando 100 µL de solução de Ácido Clorídrico (HCl) a 300 mM à mistura de reação e resfriando a 0 °C em um banho de água gelada. As nanoestruturas foram então isoladas e lavadas três vezes com etanol por rodadas sucessivas de centrifugação a 55.000 rpm e remoção do sobrenadante. Após a lavagem, as nanopartículas foram suspensas em 10 mL de água.

3.1.2

Caracterização das Nanoflores de Paládio

3.1.2.1

Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram obtidas com os seguintes microscópios: HITACHI HT 7800 operado a 120 kV, Tecnai FEI G20 e Jeol ARM operados a 200 kV. Os nanomateriais para análise MET (microscópio Tecnai FEI G20 e HITACHI HT 7800) foram preparados por drop-casting, no qual a suspensão de nanopartículas diluída

em água foi depositada sobre uma grade de cobre revestida com carbono, seguida de secagem em condições ambientais. Os nanomateriais para análise de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM - high-resolution transmission electron microscopy - microscópio Jeol ARM) foram preparados fazendo uma suspensão contendo as nanopartículas em isopropanol, seguida de sua agitação ultrassônica e uma gota espalhada em uma grade TEM Cu coberta por um filme amorfo holey lacey. O instrumento foi operado nos modos de transmissão de varredura e transmissão usando recursos de difração e contraste de fase.

3.1.2.2

Difração de Raios X

As amostras de Pd foram colocadas em um suporte sem fundo de safira e deixadas para secar a temperatura ambiente. As análises de DRX foram realizadas no difratômetro Bruker D8 Discover com radiação CuK, geometria Bragg-Brentano, filtro de níquel e detector Lynxeye em uma faixa 2 de 30–90° com um passo de 0,02°. O refinamento de Rietveld foi realizado utilizando o Topas 5.1 (Bruker).

3.1.2.3

Espectrofotômetro UV-Visível

Os espectros UV-Vis foram realizados no equipamento Agilent 8453 UV-Vis Spectrophotometer utilizando 3 mL de suspensões aquosas de nanoestruturas de Pd de 20, 60 e 100°C extintas em diferentes intervalos de tempo (15 s, 1 min, 5 min, 10 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 12 h e 24 h) através da adição de 100 µl de solução de HCl(aq) 300 mM e resfriada a 0 °C em um banho de água gelada. A leitura foi feita em todo comprimento de onda do UV-Visível, porém as bandas mais importantes para a análise da nucleação e a presença de clusters importantes para o crescimento foram em 246 e 287 nm, respectivamente.

3.1.3

Estudo Eletroquímico

Experimentos eletroquímicos para a reação de oxidação do etanol (ROE) foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos usando um potenciostato/galvanostato PGSTAT modelo 302 N (Autolab) controlado pelo software Nova 2.1. Uma solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ foi usada como eletrólito, o carbono vítreo modificado como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contraeletrodo e Ag/AgCl saturado como eletrodo de referência. No eletrodo de

trabalho previamente polido, pingou-se 7 µl de tinta (solução mista contendo 80 mg do material de interesse, 10 mg de fluoreto de polivinilideno (PVDF - polyvinylidene fluoride), 10 mg de carbono super C (Timical Super C65), 500 µl de acetona e 300 µl de etanol) e deixou-se por 24 h sob agitação e temperatura ambiente) e 10 µl de Nafion 1%. As propriedades eletrocatalíticas dos eletrocatalisadores foram caracterizadas através de voltamogramas cíclicos coletados a taxas de varredura de 5, 25 e 100 mV/s^{-1} em uma solução de 0,1 mol L^{-1} de KOH e 1 mol L^{-1} de etanol dentro do potencial variando de -0,8 a 0,4 V.

3.2

Nanofios de Dióxido de Manganês

3.2.1

Síntese Controlada dos Nanofios de Dióxido de Manganês

Em um procedimento típico, 0,4 g de $MnSO_4 \cdot H_2O$ (sulfato de manganês hidratado), 1,0 g de $KMnO_4$ (permanganato de potássio) foram dissolvidos em 30 mL de água deionizada. Esta solução foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável revestida com Teflon de 100 mL. A autoclave foi aquecida e agitada a 140 °C por 19 h e, em seguida, deixada resfriar até a temperatura ambiente. Os nanofios foram lavados três vezes com etanol (15 mL) e três vezes com água (15 mL) por rodadas sucessivas de centrifugação e remoção do sobrenadante, e finalmente secos a 80 °C por 6 h.

3.2.1.1

Síntese dos Nanofios de Dióxido de Manganês Decorados com Nanopartículas de Irídio

40 mg de nanofios de MnO_2 e 13 mg de Polivinilpirrolidona (PVP) foram adicionados a 10 mL de etilenoglicol. A suspensão obtida foi transferida para um frasco de fundo redondo de 25 mL e mantida sob agitação vigorosa a 90 °C por 20 min. Em seguida, 1 mL de uma solução 120 mM de Borohidreto de Sódio ($NaBH_4$) e 1 mL de Cloreto de Irídio ($IrCl_3^-$) de 24 mM foram adicionados sequencialmente ao frasco de reação. Esta mistura foi mantida sob agitação vigorosa por 1 h para produzir NPs de Ir, e foram lavados três vezes com etanol (15 mL) e água (15 mL) por rodadas sucessivas de centrifugação a 6000 rpm por 5 min e remoção do sobrenadante. Após a lavagem, os nanohíbridos MnO_2 —Ir foram suspensos em 40 mL de água.

3.2.2

Caracterização dos Nanofios de Manganês Decorados com Nanopartículas de Irídio

3.2.2.1

Microscopia Eletrônica de Varredura

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram obtidas usando um LEO 440 SEM operado a 5 kV. A preparação da amostra foi realizada pela abordagem de drop-casting, onde os nanofios foram dispersos em água deionizada e depositados no wafer de silício, seguido de secagem em condições ambientais.

3.2.2.2

Microscopia Eletrônica de Transmissão

Quatro microscópios eletrônicos de transmissão (MET) foram usados durante esta investigação, incluindo: HITACHI HT 7800 TEM operado a 120 kV, Tecnai FEI G20 TEM, Jeol ARM 200F TEM e FEI TALOS F200A com um X-FEG e SuperX (4 SDDs), operado a 200 kV. Os nanomateriais para análise MET foram preparados por uma abordagem de drop-casting, na qual os nanofios foram diluídos em água deionizada e depositados sobre uma grade de revestida com carbono, seguida de secagem em condições ambientais. Os nanomateriais para análise de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, microscopia eletrônica de transmissão de varredura e espectroscopia dispersiva de energia de raios-X foram preparados fazendo uma suspensão de nanofios em isopropanol, seguida por sua agitação ultrassônica e uma gota espalhada em uma grade TEM Cu coberta com um filme amorfo holey lacey. No presente estudo, os conjuntos de dados de imagens do espectro STEM-XEDS foram adquiridos com um tempo de permanência de 100 μ s por pixel e um tempo total de aquisição de 900 s. Todos os dados foram processados usando o software Velox 2.3 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, EUA) com fatores k teóricos.

3.2.2.3

Método Brunauer–Emmett–Teller e Barrett–Joyner–Halenda

As características texturais dos eletrocatalisadores foram determinadas a partir de isotermas de adsorção de nitrogênio, registradas a -196 °C no equipamento Quantachrome Nova 1000. Tipicamente 100 mg de foram desgaseificadas por 3 h a 150 °C antes da análise. As áreas superficiais específicas foram determinadas pela equação de Brunauer-Emmett-Teller (método BET) a partir

da isoterma de adsorção gerada em uma faixa de pressão relativa $0,07 < P/P_0 < 0,3$. O volume total de poros foi calculado a partir da quantidade de N_2 adsorvido a uma pressão relativa próxima à unidade. O diâmetro médio dos poros foi determinado pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a partir das isotermas de dessorção de N_2 .

3.2.2.4

Difração de Raios X

As análises de DRX foram realizadas no difratômetro Rigaku-Miniflex II em uma faixa 2θ de $10-75^\circ$ com um passo de $0,02^\circ$.

3.2.2.5

Redução à Temperatura Programada com Hidrogênio

A redução à temperatura programada com hidrogênio (H_2 -TPR) foi realizada no Micrometrics Chemisorb 2705. Normalmente, 0,1 g de eletrocatalisador é seco com fluxo de N_2 a 200°C por 30 minutos. Em seguida, a amostra foi resfriada à temperatura ambiente, o gás de redução de 8,0% H_2/N_2 a uma taxa de fluxo de 20 mL/min foi introduzido e a temperatura foi elevada linearmente até 950°C a uma taxa de aquecimento de 10°C .

3.2.2.6

Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente

Utilizando o equipamento Spectro Arcos, as porcentagens atômicas do Ir foram medidas por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES - inductively coupled plasma optical emission spectrometry). Para ICP-OES, as amostras de pó de MnO_2 foram fixadas em suportes de aço inoxidável usando fita dupla adesiva de carbono. Enquanto que para as amostras de MnO_2 —Ir, antes da análise se fez necessário realizar a abertura ácida (5ml de água régia para cada 10mg de amostra a 100°C).

3.2.2.7

Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

As medições de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X foram realizadas usando uma câmara de ultra-alto vácuo com uma pressão base de 5×10^{-10} mbar equipada com um analisador SPECS PHOIBOS 150. Os espectros de XPS foram adquiridos usando uma fonte de radiação de raios-X Al-K α monocromática ($h\nu = 1486,6$ eV). Os picos e respectivas análises químicas foram realizadas com o software CASA XPS usando fundo do tipo Shirley e Mn 2p e 3s, e formas de linha de regiões Ir 4f de gaussiana-lorentziana padrão

(GL) e funcional lorentziano (LF - Functional Lorentzian), respectivamente. A análise direta da região O 1s não foi explorada devido à presença de carbono adventício e espécies de Cl, N e K relacionadas aos precursores na superfície da amostra. Os espectros survey e de alta resolução foram obtidos usando "energy passes" (E_{pass}) de 50 e 20 eV, respectivamente. O espectrômetro foi previamente calibrado usando um monocristal limpo de Ag (111) com posição de pico Ag $3d_{5/2}$ em 368,4 eV e resolução de energia dada por 0,6 eV. Não observamos nenhum efeito de carregamento significativo para as amostras de MnO_2 . Além disso, cada espectro obtido foi calibrado, referenciando a energia adventícia de ligação ao carbono dada por 284,8 eV.

3.2.3

Estudos Eletroquímicos

Experimentos eletroquímicos para reação de redução do oxigênio (RRO) foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos usando um modelo de potenciostato/galvanostato PGSTAT 302 N (Autolab) controlado pelo software Nova 2.0 e a taxa de rotação do eletrodo por um rotador Pine ASR. Uma solução de hidróxido de potássio (KOH) 0,1 mol L^{-1} foi usada como eletrólito, carbono vítreo modificado como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contra eletrodo e AgCl/KCl saturado como eletrodo de referência. Um total de 20 μ l de tinta (solução mista contendo 5 mg do material de interesse, 1 mg de metanol com 0,1 mL de Nafion 5% em peso e 1,4 mL de água deionizada, dispersa por ultrassom por 10 min) foi usado para modificar a superfície do eletrodo de carbono vítreo. As curvas para a reação de redução do oxigênio foram registradas usando o eletrodo de disco rotativo (RDE - rotating disk electrode) com diferentes taxas de rotação, e o eletrólito foi saturado com O_2 . Todos os testes foram realizados em temperatura ambiente. A atividade catalítica para a RRO em solução alcalina foi avaliada por técnicas de voltametria cíclica (CV - cyclic voltammetry), voltametria linear de varredura (LSV - linear scanning voltammetry) e RDE. O catalisador preparado foi comparado com eletrocatalisadores comerciais de Pt/C.

As LSVs características obtidas usando o RDE foram descritas pela equação de Koutecky-Levich (K-L) [62]. Considerando uma cinética de primeira ordem de acordo com o oxigênio dissolvido, a equação K-L descreve a corrente de disco de um sistema RDE. Nesse caso, as correntes estão relacionadas com a seguinte equação:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} \quad (3-1)$$

onde i_k é a corrente cinética e i_d é a corrente limitante da difusão, dada por:

$$i_d = 0.20nFAD^{2/3}C_0\nu^{1/6}\omega^{1/2} = nB\omega^{1/2} \quad (3-2)$$

onde F é 96,485 C mol⁻¹, n é o número de elétrons na reação geral, A é a área do disco ($\sim 0,2\text{cm}^2$), D é o coeficiente de difusão de O_2 ($1,76 \times 10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$), C_0 é a solubilidade de O_2 ($1,103 \times 10^{-6}\text{L}^{-1}$), ν é a viscosidade cinemática ($1,01 \times 10^{-2}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$) e ω é a taxa de rotação em revoluções por minuto (rpm). Assim, um gráfico de linha reta de $1/I$ vs. $1/\sqrt{\omega}$ para vários potenciais fornece intercepções correspondentes a i_k , e as inclinações fornecem os valores de B .

A área de superfície eletroquimicamente ativa foi realizada da seguinte forma: a amostra foi saturada com monóxido de carbono borbulhando o gás por 5min a -0,50 V vs. Ag/AgCl (sat). Depois disso, a solução (0,1 mol L⁻¹ KOH) foi purgada por 10 min usando N_2 para remover o CO da solução. A monocamada de CO foi oxidada pela aplicação de duas varreduras a 25 mVs⁻¹ na faixa de potencial de -0,5–0,8 V vs. Ag/AgCl (sat).

4

Resultados e Discussão

4.1

Nanoflores de Paládio

As investigações deste trabalho começaram com a síntese de nanoflores de Pd empregando $PdCl_4^{2-}$ como precursor, hidroquinona como agente redutor, água deionizada como solvente e PVP como agente estabilizador. A influência da temperatura da reação na formação de nanoflores de Pd e seus tamanhos foi avaliada. Para tanto, foi empregado como temperatura de reação de 20, 40, 60, 80 e 100 °C. A Figura 4.1 mostra imagens TEM e histogramas das distribuições de tamanho de partícula para as nanoflores de Pd obtidas por esta abordagem em função da temperatura. Em todos os casos, as nanopartículas de Pd apresentaram formas bem definidas e tamanhos uniformes, apresentando diâmetros fortemente dependentes da temperatura de reação (Figura 4.1 A-J). Por exemplo, o tamanho das nanoflores de Pd diminuiu com o aumento da temperatura de reação, correspondendo a 72 ± 3 , 43 ± 4 , 31 ± 3 , 12 ± 2 e 9 ± 2 nm quando as sínteses foram realizadas a 20 (Figura 4.1, A e B), 40 (Figura 4.1, C e D), 60 (Figura 4.1, E e F), 80 (Figura 4.1, G e H) e 100 °C (Figura 4.1, I e J), respectivamente. Em relação à sua morfologia, as nanoflores de Pd compostas por cristais de Pd agregados ca. 7–8 nm de tamanho foram obtidos quando as temperaturas corresponderam a 20, 40 e 60 °C (Figura 4.1 A–E). Isso é corroborado pelas análises ADF-STEM e HRTEM para nanoflores de Pd obtidas a 40, 60 e 80 °C (Figura 4.2). A formação das nanoflores é claramente evidente pelo fato de que vários pequenos vazios e ilhas esféricas de Pd de 7 a 8 nm de tamanho foram observados na superfície da nanopartícula. Os resultados de HRTEM mostraram que as nanoflores de Pd individuais na superfície eram policristalinas. A presença de franjas de rede correspondentes ao espaçamento de rede $\{111\}$ de Pd CFC (Figura 4.2 G-I) pode ser observada na região indicada pelo quadrado tracejado na imagem HRTEM (Figura 4.2 D-F). Por outro lado, as nanoestruturas de Pd obtidas a 80 e 100 °C eram compostas por múltiplos nanocristais agregados, nos quais o número de nanocristais agregados e, portanto, os diâmetros externos diminuíram com o aumento da temperatura. Os resultados do DRX também suportam a

formação de NPs de Pd exibindo tamanhos controláveis. Os padrões DRX para todas as nanoflores de Pd (Figura 4.3) apresentaram linhas de difração correspondentes aos planos cristalinos (111), (200), (220), (311) e (222) de Pd, que são consistentes com o JCPDS Card no. 05-0681. Além disso, pode-se observar que os principais picos atribuídos ao Pd tornam-se mais amplos com o aumento da temperatura, indicando que o tamanho dos cristalitos diminuiu em função da temperatura, em concordância com as imagens MET e HRTEM. Contudo, através do refinamento de Rietveld foi observado que o parâmetro da rede cristalina do Pd aumenta com o aumento da temperatura e o tamanho do cristalito inicialmente aumenta, mas depois sofre uma redução significativa. Este fato pode estar associado com a formação do óxido que provavelmente envolveu a partícula metálica, devido ao tempo de exposição à atmosfera. Além disso, apesar da distorção da rede ser muito pequena, apresentou um aumento significativo para as três temperaturas inferiores e depois sofre uma redução. Esta distorção elástica está associada com átomos localizados em posições distintas do equilíbrio. Pode ter sido causada por condições experimentais durante a síntese (Tabela 4.1).

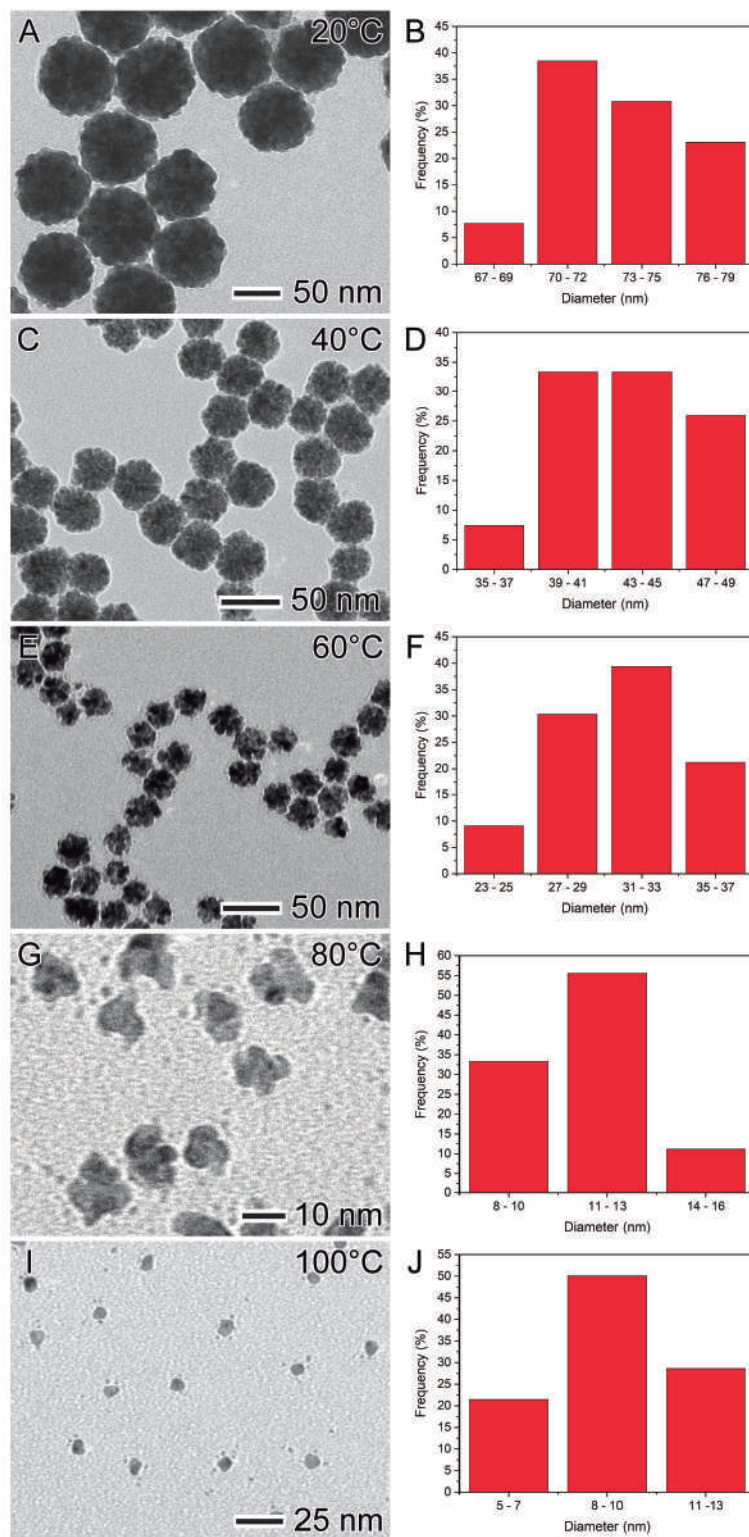


Figura 4.1: Imagens de TEM (A, C, E, G e I) e histogramas de distribuições de tamanho de partícula (B, D, F, H e J) para nanoflores de Pd exibindo tamanhos controlados obtidos por redução de $PdCl_4^{2-}$ usando hidroquinona (agente redutor) em função da temperatura da reação: 20 °C (A-B), 40 °C (C-D), 60 °C (E-F), 80 °C (G-H) e 100 °C (I-J).

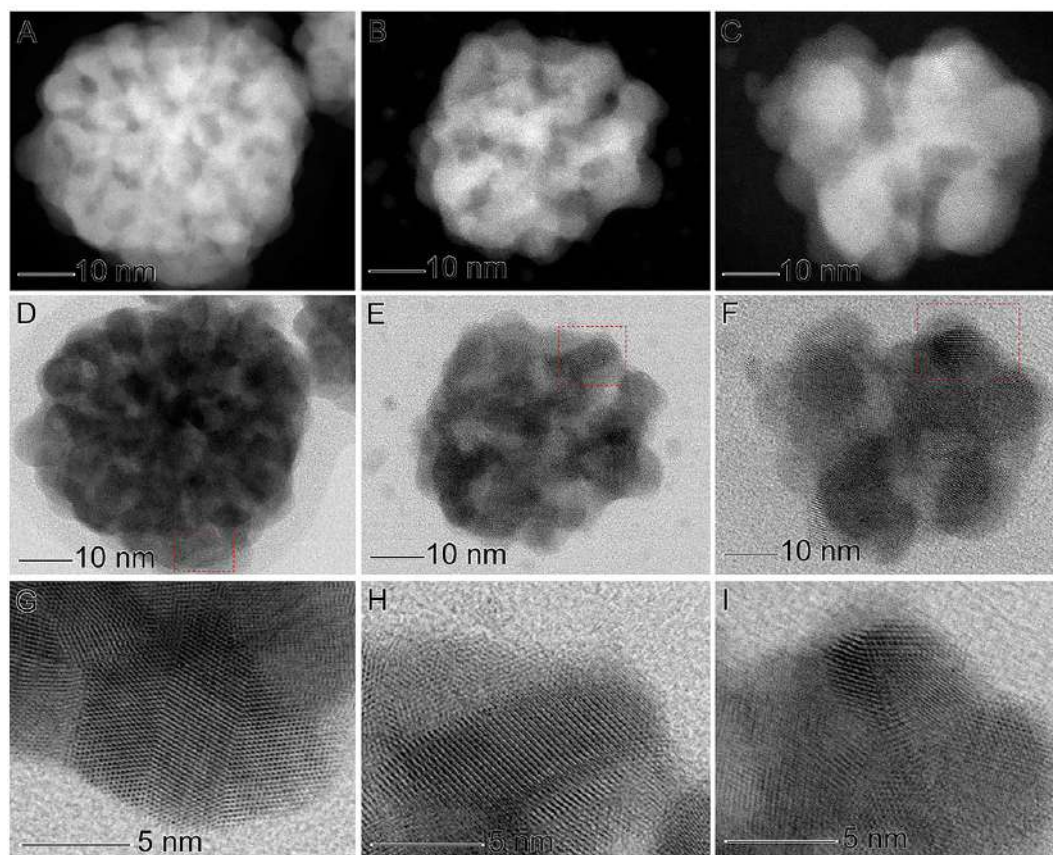


Figura 4.2: Imagens ADF-STEM (A–C), TEM (D–F) e HRTEM (G–I) de nanoflores de Pd obtidas a 40 °C (A, D e G), 60 °C (B, E e H) e 80 °C (C, F e I).

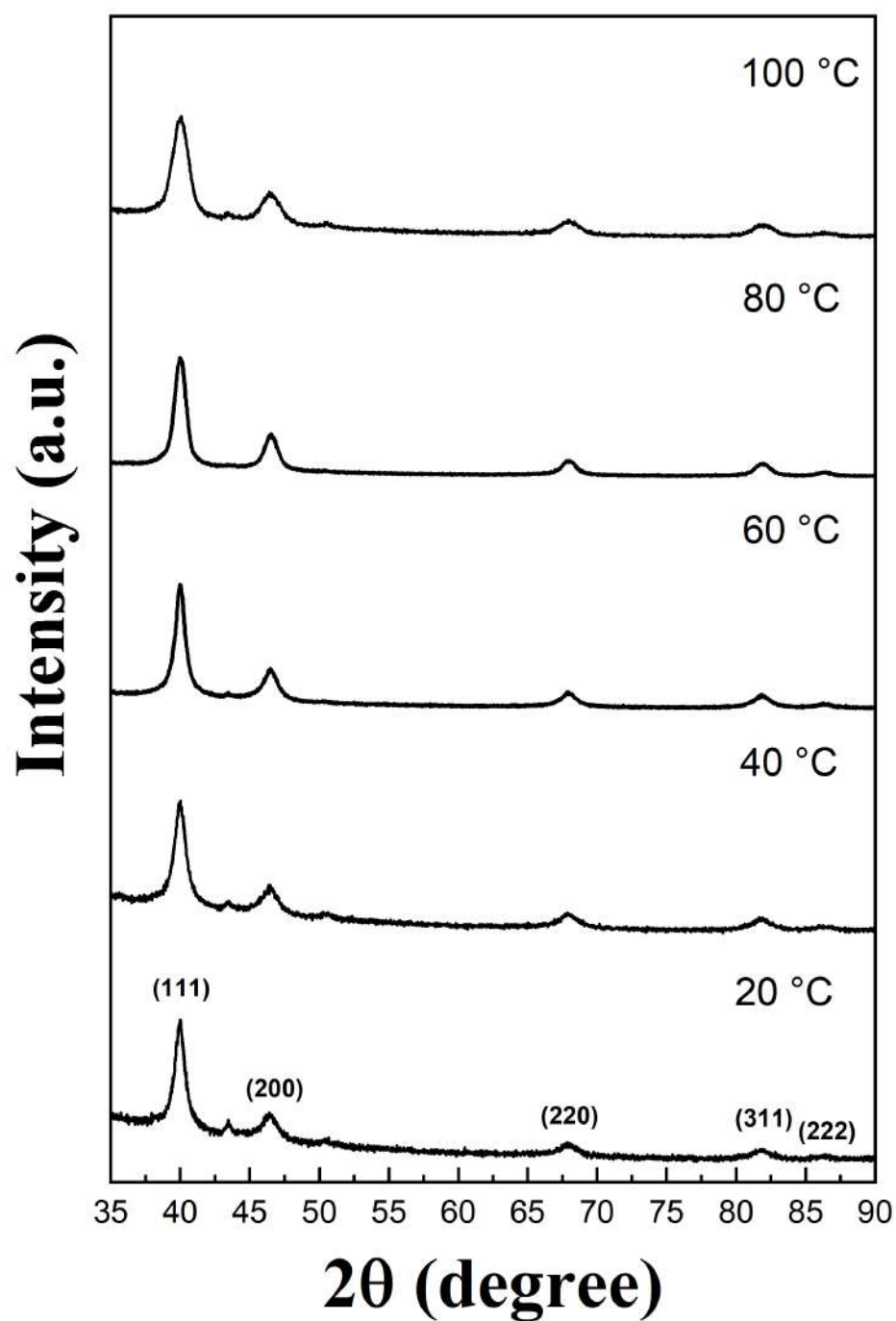
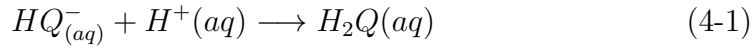


Figura 4.3: Resultados de DRX de nanoflores de Pd com tamanhos controlados obtidos pela redução de $PdCl_4^{2-}$ utilizando hidroquinona (agente redutor) em função da temperatura de reação.

Tabela 4.1: Dados produzidos pelo Refinamento de Rietveld para as nanoflores de paládio.

Amostra Pd	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C
Parâmetro de rede (Å)	3,9187	3,9193	3,9265	3,94438	3,9594
Tamanho (nm)	6,4	7,1	9,5	5,7	3,9
Distorção	0,0038	0,0048	0,0064	0,0035	0,0017
Desvio	0,8	1,7	0,6	0,1	0,1

Para obter mais informações sobre as diferenças nos mecanismos de crescimento das nanoestruturas de Pd em função da temperatura, foram realizados experimentos de controle parando as reações em diferentes intervalos de tempo após a adição do precursor $PdCl_4^{2-}(aq)$ à mistura de reação durante a síntese realizada a 20 e 100 °C. Isso foi conseguido suprimindo o poder redutor da hidroquinona pela adição rápida de HCl à mistura de reação. [63] Antes da adição de HCl, a hidroquinona forma uma espécie univalente na solução ($HQ_{(aq)}^-$), que tem uma taxa de redução mais de 10^4 vezes mais rápida que sua forma protonada (H_2Q). [63, 64] Portanto, adicionando pequenas quantidades de HCl ao sistema, a reação se deslocará para o lado direito, conforme a seguinte reação:



Essa estratégia permitiu monitorar a formação das nanoflores de Pd e a evolução da forma em função do tempo, conforme descrito na Figura 4.4 e Figura 4.5 (síntese empregando 20 e 100 °C como temperatura de reação, respectivamente).

A Figura 4.4 mostra a evolução da morfologia parando a reação após 1 h (Figura 4.4 A), 2 h (Figura 4.4 B), 4 h (Figura 4.4 C), 6 h (Figura 4.4 D), 12 h (Figura 4.4 E) e 24 h (Figura 4.4 F), respectivamente, após a adição de hidroquinona à mistura de reação empregando 20 °C como temperatura de reação. Em primeiro lugar, os nanoclusters de Pd ca. 7–8 nm de tamanho cada (composto por várias nanopartículas ultrapequenas de 1–2 nm de tamanho) foram produzidas após 1 h de reação (nenhuma partícula de Pd pôde ser isolada antes de 1 h, mesmo após centrifugação a 55.000 rpm). À medida que a reação prosseguiu para $t = 2$ h (Figura 4.4 B), surgiram nanopartículas de Pd (formadas a partir da fusão desses nanoaglomerados de Pd), que então serviram como sementes para (i) a ligação adicional de nanoaglomerados de Pd e (ii) nucleação heterogênea de Pd (átomos de Pd recém-formados a partir da redução de $PdCl_4^{2-}$) levando à formação de nanoflores maiores (Figura 4.4

C), que aumentaram de tamanho até 24 h de reação (Figura 4.4 C-F). Nenhum aumento adicional no tamanho foi detectado após 24 h.

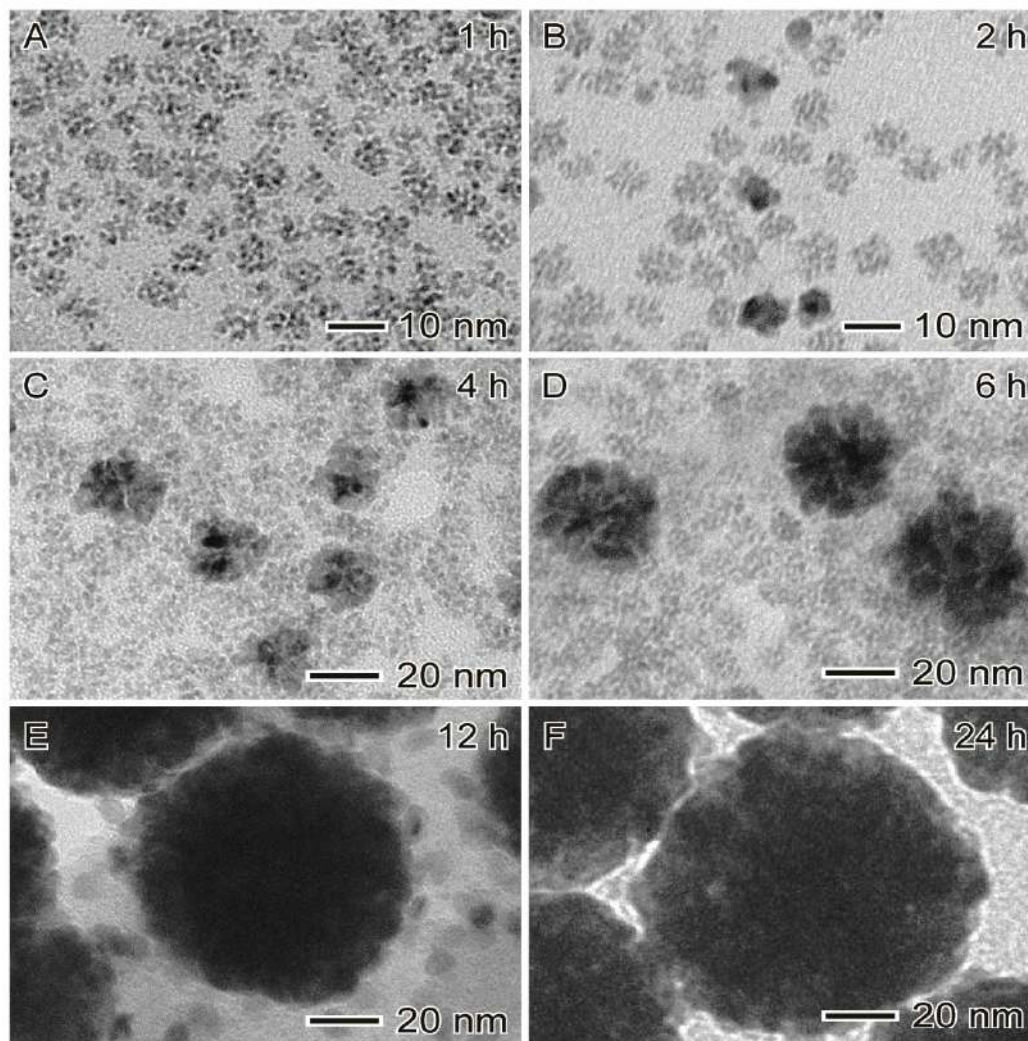


Figura 4.4: Imagens de TEM (A – F) para nanoflores de Pd obtidas a 20 °C em função do tempo de crescimento do Pd: 1 h (A), 2 h (B), 4 h (C), 6 h (D), 12 h (E) e 24 horas (F). Primeiramente, nanopartículas de Pd foram produzidas após 1 h de reação (A). À medida que a reação prosseguia até $t = 2$ h (B), surgiram nanopartículas de Pd (formadas a partir da fusão desses nanoaglomerados de Pd), que serviram como sementes para (i) a fixação adicional de nanoaglomerados de Pd e (ii) nucleação heterogênea de Pd (átomos de Pd recém-formados a partir da redução de $PdCl_4^{2-}$ levando à formação de nanoflores maiores (C – F).

Curiosamente, um comportamento de evolução morfológica diferente foi observado parando a reação em diferentes tempos de reação durante a síntese

realizada a 100 °C (Figura 4.5 A-D). Aqui, a formação de nanoclusters de Pd pode ser observada após apenas 15 s após a adição de hidroquinona à mistura de reação (Figura 4.5 A). Após 1 min, foi detectada a presença de múltiplas nanopartículas agregadas de Pd (nanopartículas de Pd compostas por vários nanoaglomerados de Pd de 2 nm de tamanho aderidos em sua superfície) (Figura 4.5 B), indicando que todos os nanoaglomerados de Pd pré-formados foram consumidos por um processo de fusão após 1 min de reação. Neste caso, nenhum outro processo de fixação/agregação ocorreu, e a morfologia permaneceu inalterada mesmo após 24 h (Figura 4.5 C e D). A Figura 4.6 A-D mostra imagens HAADF-STEM para os nanoaglomerados de Pd (Figura 4.6 A e B) e múltiplas nanopartículas agregadas de Pd (Figura 4.6 C e D). Enquanto os nanoclusters de Pd são formados pelo conjunto de partículas de Pd ultrapequenas (< 2 nm cada), as nanopartículas de agregados múltiplos de Pd são policristalinas e formadas por nanopartículas de Pd ca. 8 nm de tamanho com vários satélites de Pd (1–2 nm) aderidos em sua superfície.

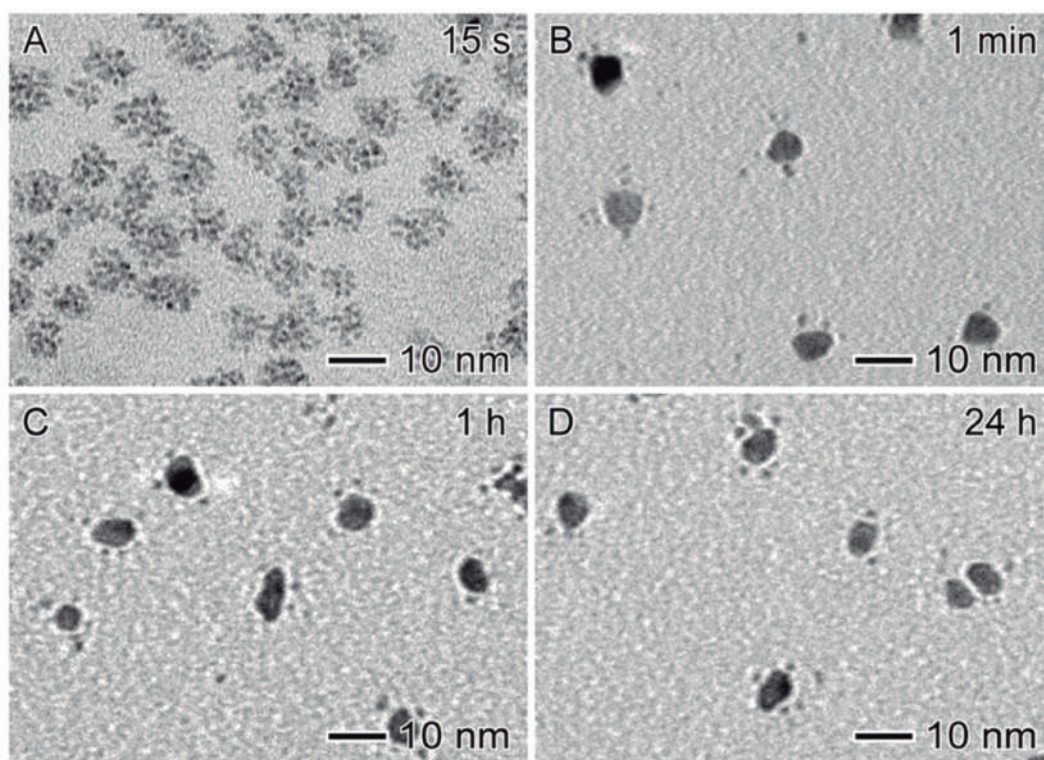


Figura 4.5: Imagens TEM (A-D) para nanopartículas de Pd obtidas a 100 °C em função do tempo de crescimento do Pd: 15 s (A), 1 min (B), 1 h (C) e 24 h (D). Na primeira etapa, os mesmos nanoaglomerados de Pd (A) são produzidos rapidamente (em apenas 15 s) em relação aos mostrados na Figura 4.4 A. Então, eles levaram à formação de múltiplas nanopartículas agregadas de Pd após 1 min de reação (B) da fusão dos nanoaglomerados de Pd, e nenhum crescimento adicional pôde ser detectado mesmo após 24 h de reação (C-D).

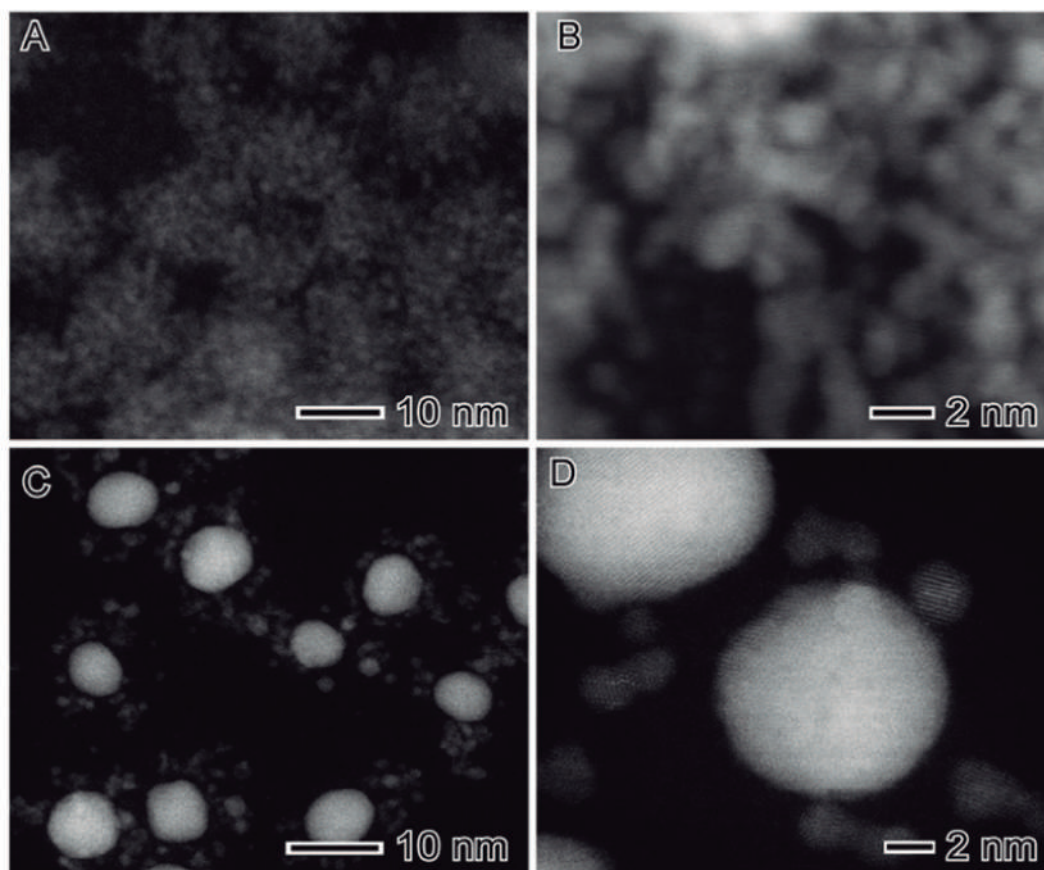


Figura 4.6: Imagens HAADF-STEM (A-D) detalhando os estágios iniciais da síntese de nanoflores de Pd a 100 °C. Nanoaglomerados de Pd (A e B) se fundem para formar múltiplas nanopartículas agregadas de Pd ca. 8 nm de tamanho contendo vários satélites de Pd (1-2 nm) aderidos à sua superfície (C e D).

As propriedades de extinção UV-Vis dos nanomateriais de Pd obtidos em diferentes tempos de crescimento e temperaturas (Figura 4.7) estão de acordo com a formação de nanoflores de Pd. Pode-se observar que um sinal forte em 246 nm apareceu para todas as nanoflores de Pd após 15 s. Sua intensidade de sinal aumentou em função do tempo e pode ser associada ao aumento do crescimento da nucleação de Pd com o tempo. [65] Curiosamente, uma banda em 287 nm também pode ser observada em todos os espectros. Este sinal está frequentemente relacionado com a presença de clusters de Pd livres em suspensão, o que sugere que o crescimento de Pd pode ocorrer por ligação de cluster na superfície de NPs de Pd pré-formados [65]. Além disso, os espectros de UV-Vis (Figura 4.7) indicaram que a 100 °C todo o precursor $PdCl_4^{2-}(aq)$ reduziu rapidamente nos primeiros minutos da reação, enquanto,

a 20 °C, a redução do precursor $PdCl_4^{2-}(aq)$ começou após 30 min de reação. Este fato indica que a taxa de consumo de Pd foi fortemente dependente da temperatura de reação.

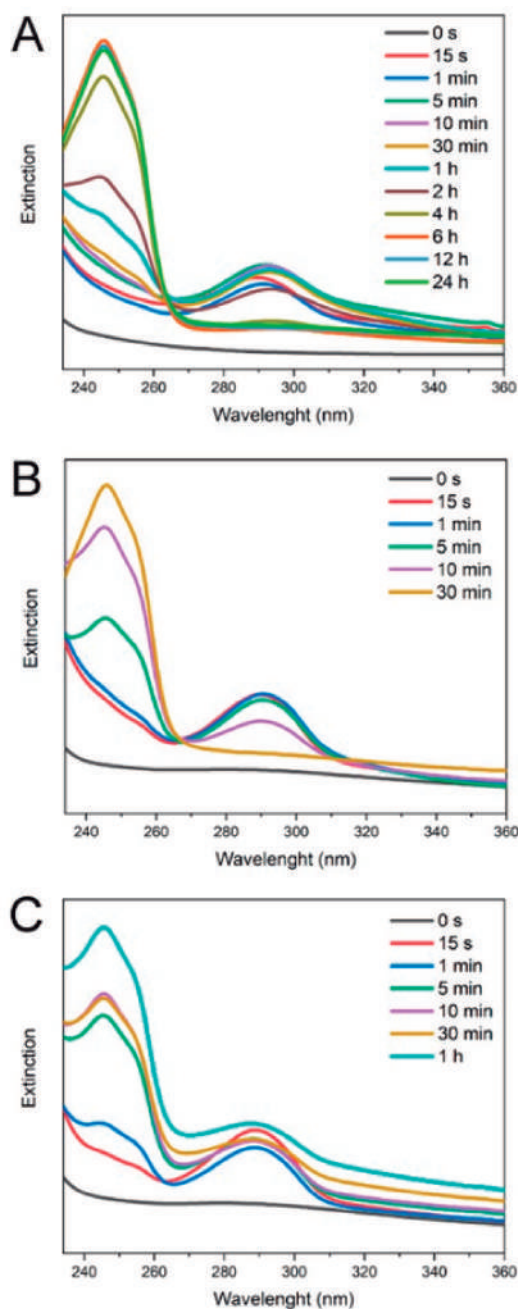


Figura 4.7: Espectros de extinção UV-Vis em função do tempo de reação/crescimento durante a síntese de nanoflores de Pd em função da temperatura. (A) 20 °C, (B) 60 °C e (C) 100 °C.

Neste contexto, para obter mais evidências sobre o mecanismo de formação de nanoflores de Pd com tamanhos controláveis em função da temperatura, foi investigado o papel desempenhado pelo PVP durante a formação das nanoflores de Pd. Para tanto, foi realizado uma série de experimentos referentes à sua síntese nas mesmas condições experimentais descritas na Figura 4.1, modificando a quantidade de PVP adicionada à mistura reacional ou removendo a hidroquinona como agente redutor. Sem hidroquinona, nenhuma redução do precursor $PdCl_4^{2-}(aq)$ pode ser detectada mesmo a 100 °C como temperatura de reação. Curiosamente, as nanoflores de Pd ainda foram formadas na ausência de PVP (Figura 4.8 A), indicando que a hidroquinona desempenha um papel fundamental na formação de nanoflores de Pd. Especificamente, nanoestruturas ca. 120 nm de diâmetro foram obtidos. Esses resultados indicam que o tamanho das nanoflores de Pd também pode ser controlado pela quantidade de PVP adicionada à reação. Mais especificamente, as nanoflores de Pd ca. 60 ± 5 , 39 ± 4 , 33 ± 4 , 29 ± 3 e 25 ± 2 nm foram obtidos quando a quantidade de PVP variou de 5 a 100 mg (Figura 4.8 B–F). No entanto, o PVP não conseguiu impedir a ligação observada de nanoaglomerados de Pd às sementes de Pd formadas. Aumentando a quantidade de PVP para 400 mg, nenhuma diminuição adicional no tamanho de partícula de Pd pode ser detectada, o que pode estar relacionado à estabilização ineficaz por PVP. Foi relatado que o PVP é menos eficaz como agente estabilizador em solventes polares (água, DMF, etc). [66, 67]

A hipótese é que esse regime de crescimento único pode ser explicado pela combinação de elementos da teoria clássica de nucleação (teoria de LaMer) e da teoria DLVO em toda a faixa de temperatura (20–100 °C), todas as reações inicialmente deram origem a blocos de construção de nanoaglomerados de 2 nm, com o mecanismo de formação se encaixando bem na teoria clássica de nucleação. Depois dessa etapa, o que diferencia principalmente o produto é o grau de agregação desses nanoaglomerados de 2 nm. A compreensão da teoria de agregação de nanopartículas é baseada na teoria DLVO, [68] que afirma que a energia potencial dependente da distância (V_T) entre partículas coloidais é simplesmente definida como um potencial atrativo de van der Waals (V_A) de curto alcance e um potencial eletrostático repulsivo de longo alcance potencial (V_R):

$$V_{total} = V_A + V_R \quad (4-2)$$

Onde

$$V_R = -\frac{AR}{12D} + 2\pi\epsilon\epsilon_0 R\psi^2 e^{-kD} \quad (4-3)$$

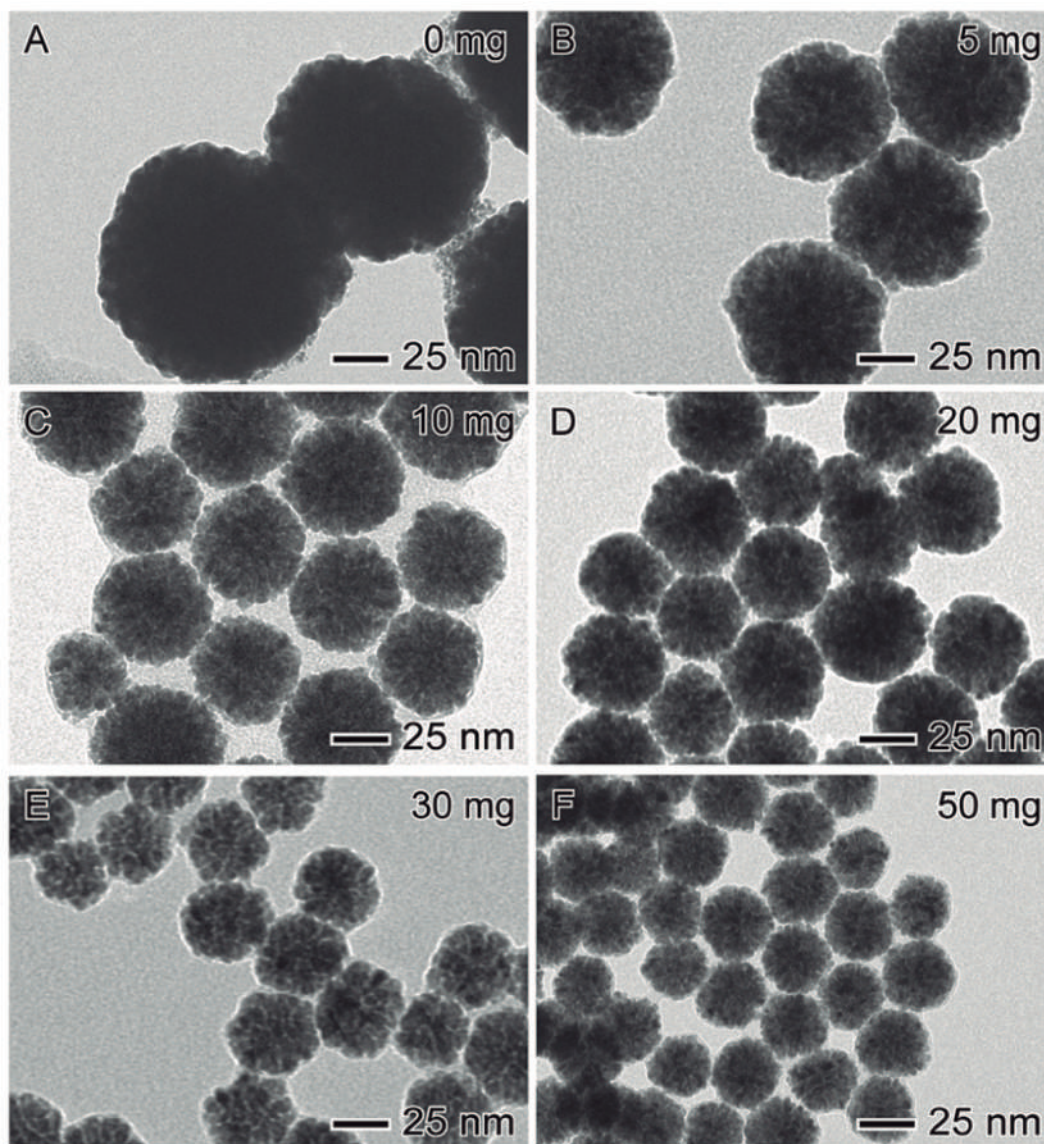


Figura 4.8: Imagens TEM de nanoflores de Pd obtidas a 40 °C em função da quantidade de PVP: (A) 0 (ausência de PVP), (B) 5, (C) 10, (D) 20, (E) 30 e, (F) 50mg.

Onde

$$k = \left[\sum_i \frac{z_i^2 q^2 c_i^2}{k_B T} \right]^2 \quad (4-4)$$

Nas formulações acima, A é a constante de Hamaker, R é o raio das partículas, ε_0 é a permissividade do vácuo, ε é a constante dielétrica do solvente, ψ é o potencial de Stern, k é a constante de Debye, z_i é a número de carga da espécie iônica, i é a carga elementar, c_i é a concentração do íon i (co- ou contra-íons) em $x = \infty$ (na solução a granel), k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura do sistema. Intuitivamente, pode-se inicialmente pensar que realizar uma reação em temperaturas mais altas (dotando as partículas de energias cinéticas mais altas) teria mais chances de superar essa barreira de agregação e coagular. No entanto, isso foi exatamente o oposto da observação feita.

Para explicar esse comportamento de formação, foi analisado cuidadosamente todos os principais parâmetros de reações que definem DLVO. Os dados da Figura 4.9 mostram que a 100 °C todo o precursor $PdCl_4^{2-}(aq)$ é reduzido no primeiro minuto da reação. Por outro lado, a 20 °C, menos de (20%) do precursor $PdCl_4^{2-}(aq)$ foi reduzido a Pd após 1 h. Para todas as temperaturas investigadas, a taxa de consumo de Pd foi fortemente dependente da temperatura da reação (Figura 4.9 A), e todas as reações podem ser descritas por uma lei de velocidade de primeira ordem (Figura 4.9 B). As constantes de velocidade calculadas (k) indicaram que a reação realizada a 100 °C ocorreu 856 vezes mais rápido do que a reação a 20 °C. Portanto, quando a reação é realizada em temperaturas mais baixas, os nanoaglomerados de Pd de 2 nm são expostos a forças iônicas relativamente altas (íons $PdCl_4^{2-}$ e K^+) ao longo da reação. Através das constantes de velocidade, foi realizado o gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ para calcular a energia de ativação (Figura 4.10). O valor encontrado foi de 68 kJ/mol. A agregação de colóides é altamente sensível à força iônica (definida tanto pela valência quanto pela concentração de íons presentes no sistema, [69, 70] onde apenas ligeiros aumentos na concentração de íons podem dar origem à agregação. Portanto, quando as reações são realizadas em temperaturas mais baixas, os aglomerados de Pd de 2 nm são expostos a concentrações mais altas do sal de Pd (íons $PdCl_4^{2-}$ e K^+), o que diminui efetivamente o potencial de repulsão e auxilia na formação de agregados. Em temperaturas mais altas, o precursor do sal de Pd é rapidamente esgotado e a força iônica é baixa o suficiente para que os aglomerados de Pd permaneçam estáveis em solução. Os outros parâmetros-chave (por exemplo, constante dielétrica, potencial severo e constante de Hamaker) podem ser considerados constantes ao longo da reação. Para confirmar esta hipótese, realizamos ex-

perimentos de controle empregando 100 °C como temperatura de reação nas mesmas condições descritas na Figura 4.1, adicionando diferentes quantidades de KCl 12 mM à mistura de reação para modular a iônica força. Os resultados são mostrados na Figura 4.11. Sem a adição de KCl, múltiplas nanopartículas agregadas de Pd foram formadas conforme descrito na Figura 4.1 A–J. Curiosamente, descobriu-se que o tamanho das nanoflores de Pd pode ser controlado pela quantidade de KCl 12 mM adicionada à mistura de reação. Neste caso, as nanoflores de Pd ca. 13 ± 3 , 23 ± 4 , 33 ± 4 , 39 ± 5 nm foram obtidos quando a quantidade de KCl 12 mM variou de 20 a 200 μ L (Figura 4.11 A–C), de acordo com o mecanismo proposto em que o aumento as forças iônicas favorecem mais agregação de aglomerados de Pd pré-formados e, portanto, levam a diâmetros externos maiores.

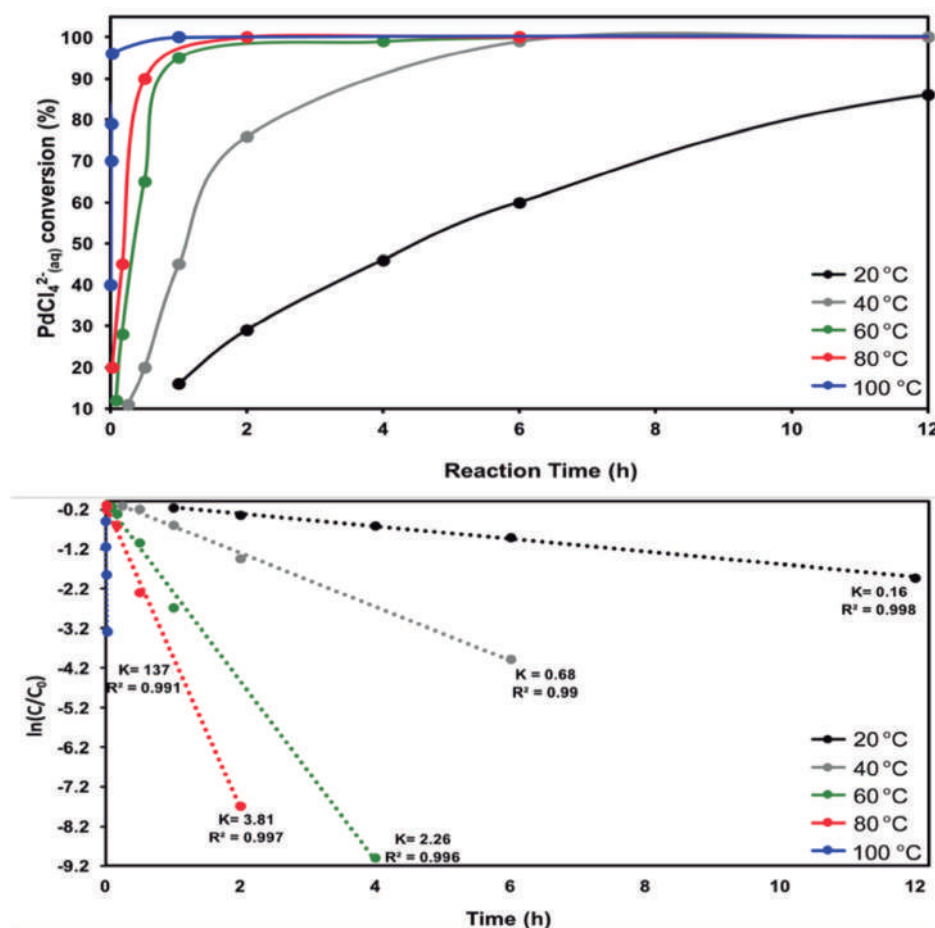


Figura 4.9: Gráficos da conversão do precursor $PdCl_4^{2-}(aq)$ por hidroquinona (A) e de $\ln(C_t/C_0)$ (B) em função do tempo de reação para diferentes temperaturas: 20 °C (linha preta), 40 °C (linha cinza), 60 °C (linha verde), 80 °C (linha vermelha) e 100 °C (linha azul).

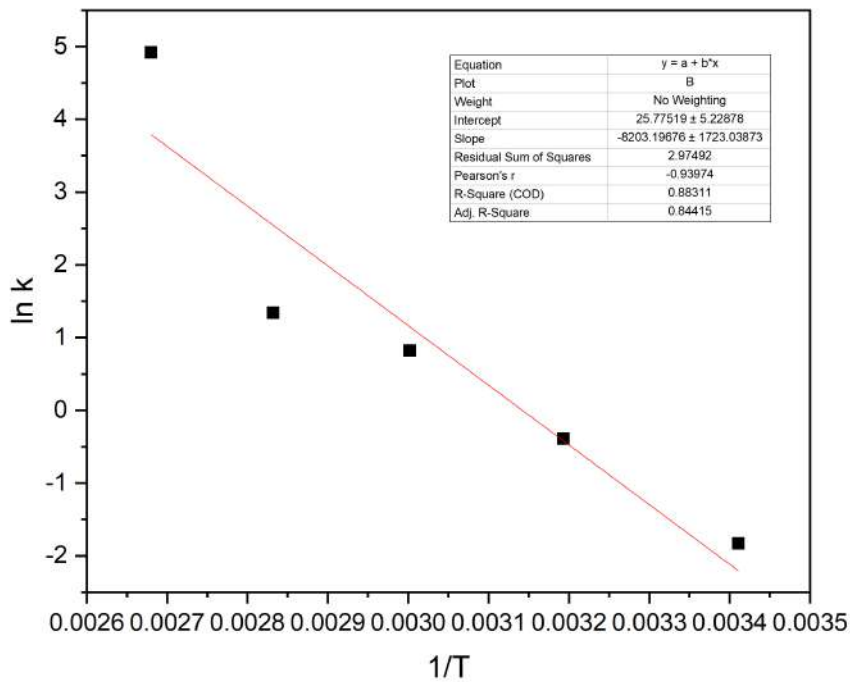


Figura 4.10: Gráfico de Ln versus 1/T

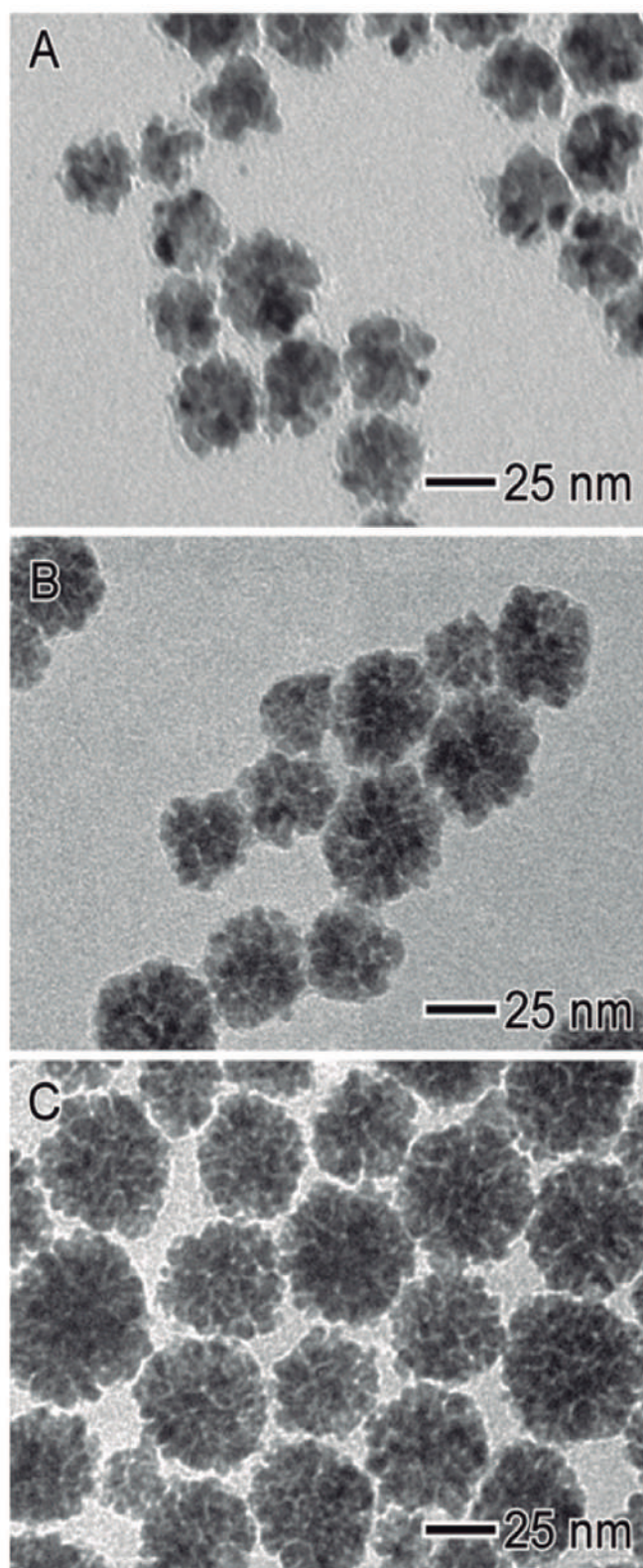


Figura 4.11: Imagens de TEM das nanoflores de Pd obtidas a 100 °C em função do volume de uma solução de KCl 12 mM adicionada antes de iniciar as reações: (A) 20, (B) 50 e (C) 200 μ L.

Com base nas observações da morfologia do produto, cristalinidade e experimentos de controle, a proposta de mecanismo para a formação de nanoflores de Pd segue as seguintes etapas. Na primeira etapa desta abordagem relatada, a redução de $PdCl_4^{2-}{}_{(aq)}$ leva à formação de nanoaglomerados de Pd formado pelo conjunto de partículas ultrapequenas de Pd < 2 nm cada. A 20 °C, a força iônica relativamente alta presente faz com que alguns desses nanoclusters de Pd se agreguem para formar nanopartículas de Pd, que então servem como sementes para a ligação posterior de nanoclusters de Pd. Então, com o aumento do tempo, os nanoaglomerados de Pd pré-formados se ligam às sementes de Pd junto com a adição atômica de Pd do suprimento contínuo de átomos de Pd gerados pela lenta redução de $PdCl_4^{2-}$, levando à formação de nanoflores de Pd de 62 nm. Por outro lado, a 100 °C, todo o $PdCl_4^{2-}{}_{(aq)}$ é reduzido para gerar nanoclusters de Pd no primeiro minuto da reação e então são rapidamente fundidos para formar múltiplas nanopartículas agregadas decoradas com satélites de Pd. Nesse caso, essas estruturas permanecem relativamente estáveis devido à força iônica relativamente baixa da solução de reação.

Finalmente, foi realizada a avaliação das nanoflores de Pd como nanocatalisadores para a eletrooxidação de etanol como reação modelo, uma vez que o Pd é um catalisador preferido para este sistema. Todas as nanoflores de Pd foram carregadas em carbono a 2% em peso, conforme determinado por ICP-OES, e ainda comparado com um catalisador comercial de Pd/C a 10% em peso. A forma típica dos voltamogramas cíclicos para nanoflores de Pd pode ser vista na Figura 4.12.

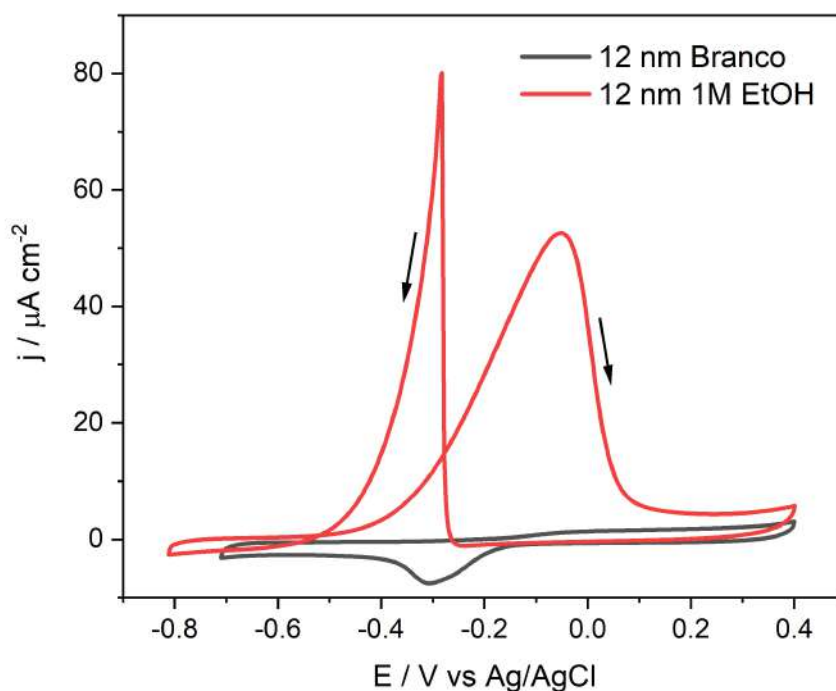


Figura 4.12: Voltamogramas cíclicos para nanoflores de Pd de 12 nm em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de EtOH em taxas de varredura de 25 mV s^{-1} .

A Figura 4.13 A mostra a curva de voltametria cíclica para nanoflores de Pd exibindo diferentes tamanhos no eletrodo de carbono vítreo modificado em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KOH sem álcool saturado com N_2 na taxa de varredura de 25 mV s^{-1} . Todas as amostras apresentaram características próximas às de um eletrodo de Pd, confirmando assim a presença de Pd no estado de oxidação zero. A área superficial eletroquímica foi determinada com a linha de fundo de acordo com a literatura,[71] correspondendo a 2,05, 6,02, 9,95, 4,01 e $6,9 \text{ cm}^2$ para as nanoflores de Pd possuindo 72 ± 3 , 43 ± 4 , 31 ± 3 , 12 ± 2 e $9 \pm 2 \text{ nm}$, respectivamente. A amostra comercial de Pd/C resultou em uma área superficial eletroquímica correspondente a $65,5 \text{ cm}^2$. Os resultados indicaram que o processo de oxidação ocorreu entre -0,4 e 0,4 V (picos à direita obtidos por varredura direta). A Figura 4.13 B-D apresenta as voltametrias cíclicas (VC) para o ROE catalisado por nanoflores de Pd na presença de etanol e solução de KOH (etanol 1 mol L^{-1} em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito em diferentes taxas de varredura (5 mV s^{-1} (Figura 4.12 B), 25 mV s^{-1} (Figura 4.13 C) e 100 mV s^{-1} (Figura 4.13 D). Curiosamente, todas as nanoflores de

Pd apresentaram perfis semelhantes em relação à eletrooxidação do etanol. Variando a taxa de varredura, observou-se que todas as amostras levaram a um aumento na densidade de corrente (j), e a atividade mais intensa foi observada para nanoflores de Pd de 12 nm. Além disso, o potencial onde a reação começa (E_{onset}) também mudou com a diminuição dos tamanhos de nanopartículas de Pd (mais positivos para os tamanhos maiores). Os resultados aqui relatados indicam uma correlação interessante entre os desempenhos catalíticos das nanoflores de Pd em relação ao ROE e seus tamanhos. Neste caso, a Figura 4.14 A exibe gráficos de vulcões de densidade de corrente (j) em função dos tamanhos de Pd, nos quais a amostra de nanoflores/C de 12 nm-Pd proporcionou o desempenho ideal. Para demonstrar as altas atividades catalíticas das nanoflores de Pd/C e a vantagem de sua utilização como nanocatalisadores para ROE, foi comparado seu desempenho com aqueles de um catalisador comercial de Pd/C, como mostrado na Figura 4.13. Pode-se observar que todas as nanoflores de Pd/C apresentam densidade de corrente significativamente maior que o Pd/C comercial. A estabilidade catalítica também foi investigada para as nanoflores de Pd de 12 nm, que apresentaram maior atividade em relação ao ROE, como mostrado na Figura 4.14 B. Curiosamente, apenas 5% de perda de atividade foi detectada para nanoflores de Pd de 12 nm após 50 ciclos catalíticos, enquanto o Pd/C comercial mostrou uma perda de atividade catalítica superior a 20% nas mesmas condições, mostrando que estes materiais podem representar promissores candidatos para aplicações em células a combustível de etanol.

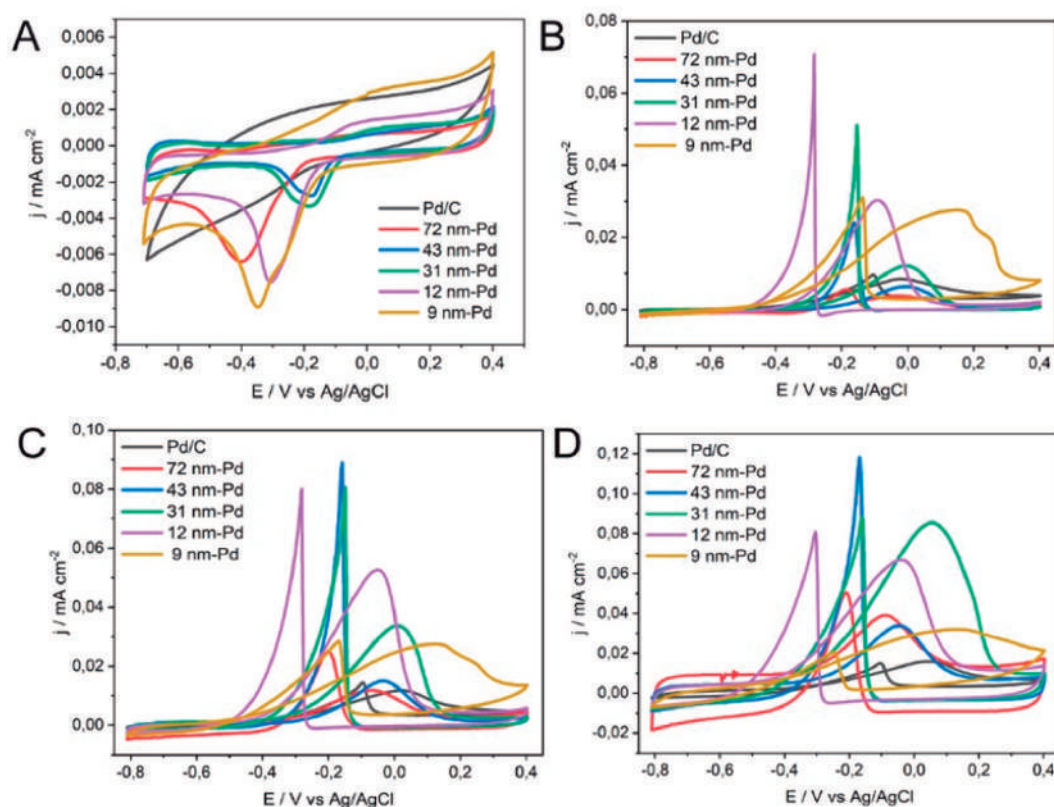


Figura 4.13: Voltamogramas cíclicos (A-D) para o catalisador comercial de Pd/C e nanoflores de Pd: (A) na ausência de etanol em uma solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, (B-C) na presença de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de solução de EtOH contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KOH e taxas de varredura de 5 mV s^{-1} (B), 25 mV s^{-1} (C) e 100 mV s^{-1} (D).

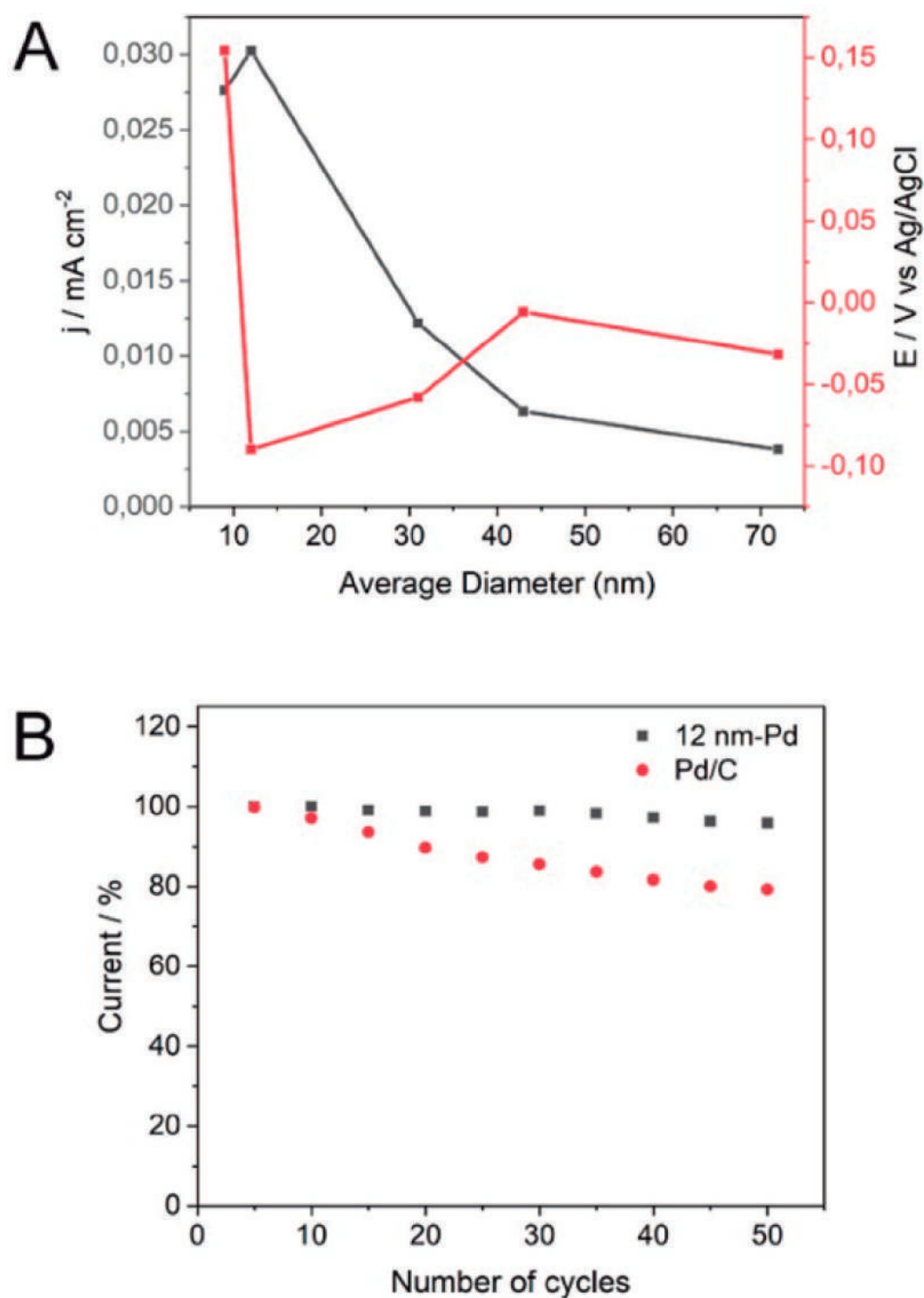


Figura 4.14: (A) Gráfico de corrente e potencial do vulcão em função dos tamanhos de partículas de nanoflores de Pd em taxas de varredura de 5 mV s^{-1} . (B) Testes de estabilidade para nanoflores de 12 nm-Pd e catalisador comercial de Pd.

4.2

Nanofios de Dióxido de Manganês Decorados com Nanopartículas de Irídio

Os estudos deste trabalho começaram sintetizando nanofios de MnO_2 através de uma abordagem hidrotérmica. O procedimento proporcionou nanoestruturas bem definidas de 34 ± 5 nm de largura e >1 μ m de comprimento (Figura 4.15 A). Na sequência, os nanofios de MnO_2 foram empregados diretamente como moldes físicos para a nucleação e crescimento de NPs de Ir em sua superfície, sem a necessidade de quaisquer etapas de modificação/funcionalização da superfície. Foi utilizado o $IrCl_3^-_{(aq)}$ como precursor metálico, PVP como estabilizador, $NaBH_4^-_{(aq)}$ como agente redutor e EG como solvente.

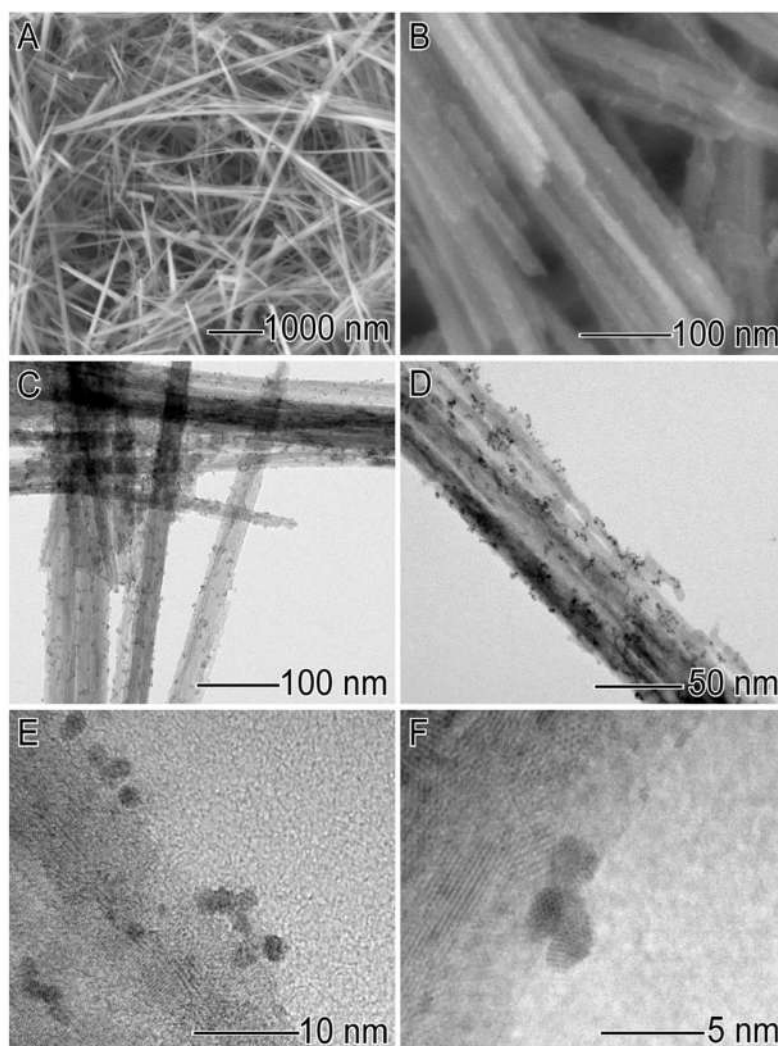


Figura 4.15: Imagens de SEM dos nanofios de MnO_2 (A) e nanofios de MnO_2 -Ir (B); BF-STEM (C,D); e HRTEM (E,F) do eletrocatalisador MnO_2 -Ir.

A Figura 4.15 B – F mostra imagens MEV (Figura 4.15 B), MET (Figura 4.15 C, D) e HRTEM (Figura 4.15 E, F) das ultrapequenas NPs de Ir depositadas nos nanofios de MnO_2 . Uma distribuição uniforme das NPs ultrapequenas monodispersas com uma distribuição de tamanho estreita em toda a superfície dos nanofios pode ser observada, como mostrado pelo histograma exibido na Figura 4.16 (tamanho das partículas de $1,8 \pm 0,7$ nm). As imagens HRTEM das nanopartículas individuais ultrapequenas de Ir na superfície do MnO_2 (Figura 4.17) mostram que as NPs de Ir são monocristalinas limitadas por facetas 111 da estrutura CFC. Imagens STEM de campo escuro anular de alto ângulo (HAADF) e análises STEM-XEDS foram realizadas para investigar ainda mais a estrutura e as distribuições elementares de Mn, O e Ir no MnO_2 decorado com NPs de Ir, como mostrado na Figura 4.18. Imagens STEM de campo claro (Figura 4.18 A–C) e HAADF-STEM (Figura 4.18 D–F) ilustram a distribuição uniforme de NPs de Ir ultrapequenas no suporte de nanofios de MnO_2 . Nenhuma aglomeração significativa foi detectada, o que muitas vezes leva a propriedades catalíticas prejudiciais. Além disso, o mapeamento elementar STEM-EDS (Figura 4.18 G–I) confirmou a deposição uniforme de NPs de Ir ultrapequenas sobre a superfície externa dos nanofios de MnO_2 . Nenhuma alteração morfológica na forma do nanofio pôde ser detectada após a deposição das NPs de irídio.

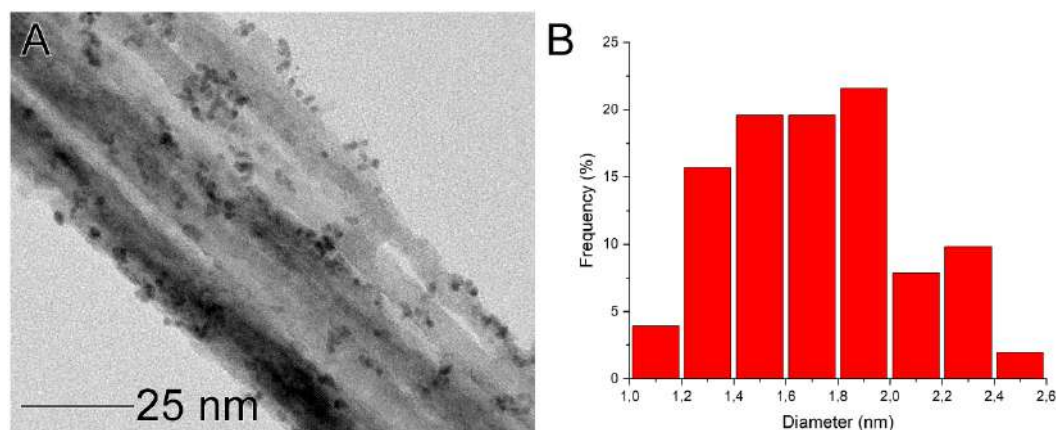


Figura 4.16: (A) HRTEM e (B) Histograma da distribuição de NPs nos nanofios MnO_2 —Ir.

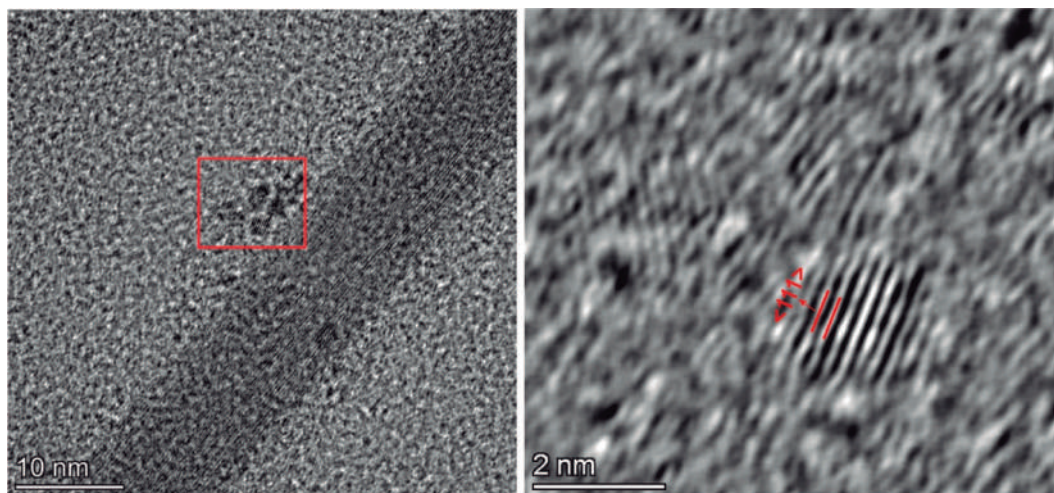


Figura 4.17: Imagens HRTEM das NPs ultrapequenas individuais de Ir na superfície do MnO_2 .

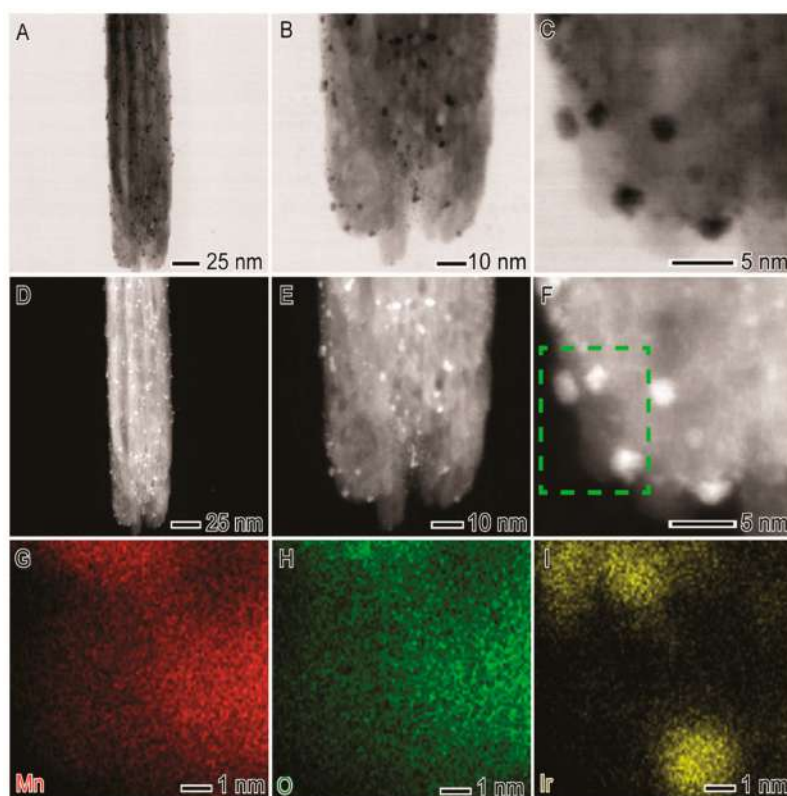


Figura 4.18: (A – C) DF-STEM, (D – F) HAADF-STEM e (G – I) Mapas de STEM-EDS do Mn (vermelho, G), O (verde, H) e Ir (amarelo, I) do eletrocatalisador MnO_2 —Ir.

Em seguida, o foco foi investigar como os desempenhos textural, morfológico, eletrônico e catalítico podem variar após a redução das NPs ultrapequenas de Ir na superfície dos nanofios. As propriedades texturais de MnO_2 e MnO_2 decoradas com NPs de Ir obtidas pela análise de Brunauer – Emmett – Teller (BET) são mostradas na Tabela 4.2. Os valores de área superficial específica para os nanofios de MnO_2 —Ir foram ligeiramente superiores aos dos nanofios de MnO_2 (130 ± 4 vs. 123 ± 6 m^2/g) devido à alta área superficial intrínseca dos NPs de Ir ultrapequenos. Análises ICP-OES realizadas para o eletrocatalisador MnO_2 —Ir indicaram (1,2%) em peso de carga de Ir. Os difratogramas de raios X de MnO_2 e nanofios de MnO_2 —Ir (Figura 4.19 A) apresentaram reflexões típicas atribuídas aos planos (100), (200), (310), (211), (301), (411) e (600) de α - MnO_2 (com as seguintes constantes de rede: $a = 9,8400$ Å, $c = 2,8592$ Å, consistente com o JCPDS 44-0141). Nenhum pico atribuído ao Ir CFC pôde ser detectado, concordando com seus tamanhos ultrapequenos e baixas cargas na amostra. Por meio do refinamento de Rietveld foi detectado que as duas amostras de MnO_2 são constituídas de óxido de manganês alfa e pirolusita. A pirolusita está em quantidade bem pequena, contendo 2,66% para o α - MnO_2 e 5,70% para o α - MnO_2 —Ir. As amostras MnO_2 e MnO_2 —Ir apresentam pequenas diferenças nos parâmetros da rede cristalina consistente com algum tipo de interação provocada pela presença do Ir (α - MnO_2 : $a = 9,8400$ Å, $c = 2,8592$ Å e α - MnO_2 —Ir: $a = 9,8460$ Å, $c = 2,8597$ Å). A diferença mais marcante é a presença de vacâncias de oxigênio na rede do MnO_2 na amostra contendo Ir, com suas subredes de oxigênio parcialmente ocupada com 0,8 de oxigênio. Este fato apresenta grande importância para aplicações catalíticas, já que a vacância de oxigênio poderá prover um processo acelerado de adsorção de compostos contendo oxigênio, como o caso da RRO.

Tabela 4.2: Propriedades químicas e texturais medidas por ICP-OES e fisisorção de N_2 para os nanofios de MnO_2 antes e depois da deposição de NPs de Ir.

Eletrocatalisador	Ir (%)	Área (m^2/g)	Volume do poro (cm^3/g)	Diâmetro do poro (Å)
MnO_2	-	123	0.42	6.1
MnO_2 -Ir	1.2	130	0.41	6.1

Devido às interações metal-suporte, a deposição de metais nobres sobre MnO_2 tem sido uma estratégia eficiente para melhorar o desempenho eletrocatalítico. [72, 73] Além disso, NPs metálicas podem interagir/cooperar com óxidos metálicos para facilitar reações catalíticas, nas quais a redutibilidade da

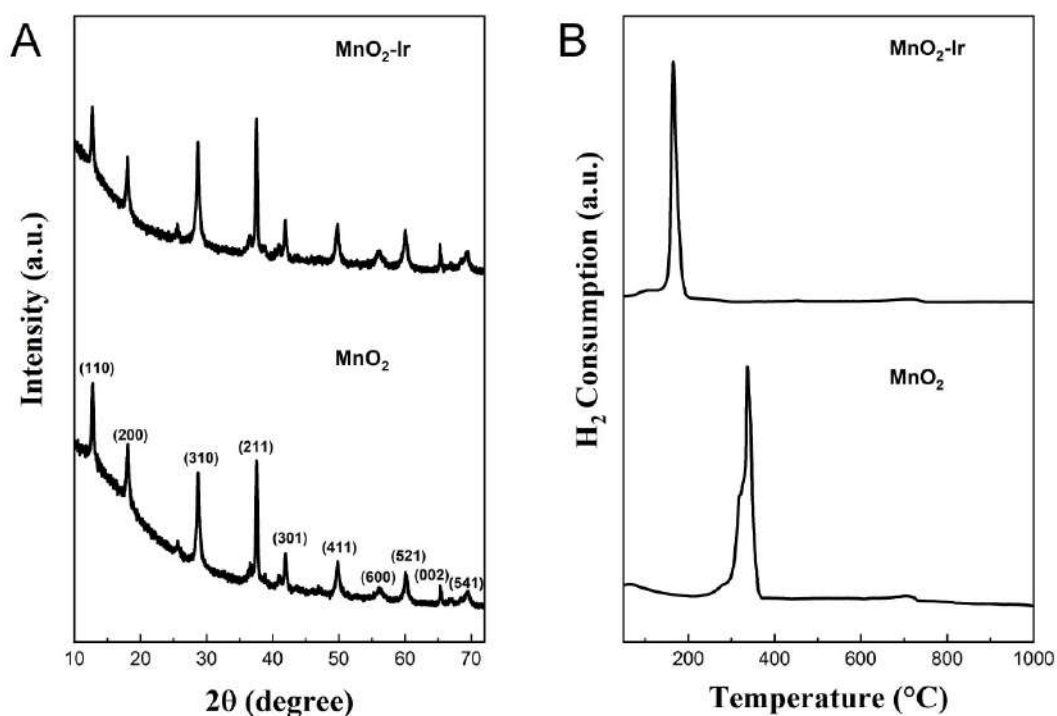


Figura 4.19: (A) Padrões de difração e (B) Perfis de TPR dos nanofios de $\alpha\text{-MnO}_2$ antes e depois da deposição das NPs ultrapequenas de Ir.

matriz inorgânica geralmente representa um elemento chave sobre as atividades catalíticas detectadas. [74, 75] Para fornecer informações mais detalhadas sobre essas características, as NPs ultrapequenas de Ir decorados nos nanofios de MnO_2 foram investigados por redução a temperatura programada por H_2 ($\text{H}_2\text{-TPR}$), como mostrado na Figura 4.19 B. Normalmente, o processo de redução do MnO_2 a MnO pode ser dividido em dois estágios de redução: Mn_2O_3 e Mn_3O_4 como intermediários. [76, 77] Curiosamente, o perfil TPR para nanofios de MnO_2 indica um intenso e principal pico de redução, centrado em 337°C , que pode ser atribuído à redução de Mn^{4+} a Mn^{3+} . Além disso, foi observado um ombro em torno de 340°C e está relacionado à redução de Mn^{3+} em Mn^{2+} . Esses dois picos de redução quase sobrepostos sugerem a coexistência dos intermediários Mn_2O_3 e Mn_3O_4 , correspondendo à redução combinada de $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ em Mn_3O_4 e Mn_3O_4 em MnO . [78, 79, 80] Neste contexto, a deposição de NPs de Ir na superfície do MnO_2 modificou tremendamente sua propriedade de redutibilidade em comparação com o perfil dos nanofios de MnO_2 puro. Mais especificamente, os picos de redução para nanofios de $\text{MnO}_2\text{-Ir}$ foram drasticamente deslocados para temperaturas mais baixas, exibindo um pico primário de baixa intensidade e amplo centrado em 105°C , atribuído à redução de MnO_2 a Mn_2O_3 , e um pico de redução principal

e intenso, centrado em 165 °C, atribuído à redução de Mn_2O_3 a MnO. Esta mudança para temperaturas mais baixas indica um processo de redução facilitado, muitas vezes relacionado a fortes interações metal-suporte entre NPs metálicos e MnO_2 que podem ocorrer nos nanofios MnO_2 —Ir. [80, 81] Além disso, a posição dos picos de consumo de hidrogênio também pode indicar o nível de mobilidade superficial do oxigênio no óxido metálico. [82, 83] Neste caso, o aumento na mobilidade superficial do oxigênio também pode estar associado ao deslocamento dos picos de redução para temperaturas mais baixas, [82, 83] indicando que maior redutibilidade dos nanofios de MnO_2 —Ir em relação aos nanofios de MnO_2 puros pode levar à maior mobilidade das espécies de vacâncias de oxigênio na superfície, o que pode consequentemente melhorar sua atividade catalítica.

As análises de XPS foram realizadas para estudar ainda mais esse comportamento, a composição da superfície, o estado de oxidação e as tendências de transferência de carga entre as NPs de Ir e os nanofios de MnO_2 , conforme mostrado na Figura 4.20. Especificamente, o interesse era sondar as mudanças químicas superficiais que possivelmente poderiam ser observadas antes e depois da deposição de NPs de Ir na superfície dos nanofios. O espectro de pesquisa mostrado na Figura 4.20 A indica que a superfície das amostras é caracterizada por óxido de manganês, óxido de irídio e cloreto de irídio, irídio metálico, bem como carbono adventício e pequenas quantidades de espécies de cloro, nitrogênio e potássio relacionadas aos precursores. Na Figura 4.20 B-C, espectros de alta resolução dos nanofios de MnO_2 puro são mostrados, nos quais a energia de divisão de 4,8 eV de Mn 3s e o formato do pico de Mn 2p evidenciaram a formação de MnO_2 bem definido. [84] A análise química da superfície de MnO_2 decorada com NPs de Ir na Figura 4.20 D indica que o pico de fotoemissão de Ir 4f pode ser descrito por três componentes duplos distintos com Ir 4f 7/2 localizados em 62,5, 61,8 e 61 eV, relacionados a $IrCl_x$, IrO_2 e espécies Ir, respectivamente. [85] Curiosamente, embora a análise sugira uma grande proporção de espécies oxidadas e contaminação do precursor $IrCl_x$ em comparação com o Ir metálico, foi realizado mapeamento químico das amostras de MnO_2 e MnO_2 —Ir (Figura 4.21). Para o MnO_2 foi observado o elemento potássio (K), que é proveniente do precursor permanganato de potássio e um pouco de silício (Si), além do já esperado Mn e O (e Cu, o qual é proveniente da grade de MET). Enquanto, o MnO_2 —Ir foi observado um pequeno pico do elemento Cl ($K\alpha = 2.62$ keV), proveniente do cloreto de irídio. Foi verificado que tal elemento está distribuído de forma praticamente homogênea na amostra, não sendo verificado um enriquecimento de Cl nas nanopartículas (regiões enriquecidas em Ir) (Figura 4.22).

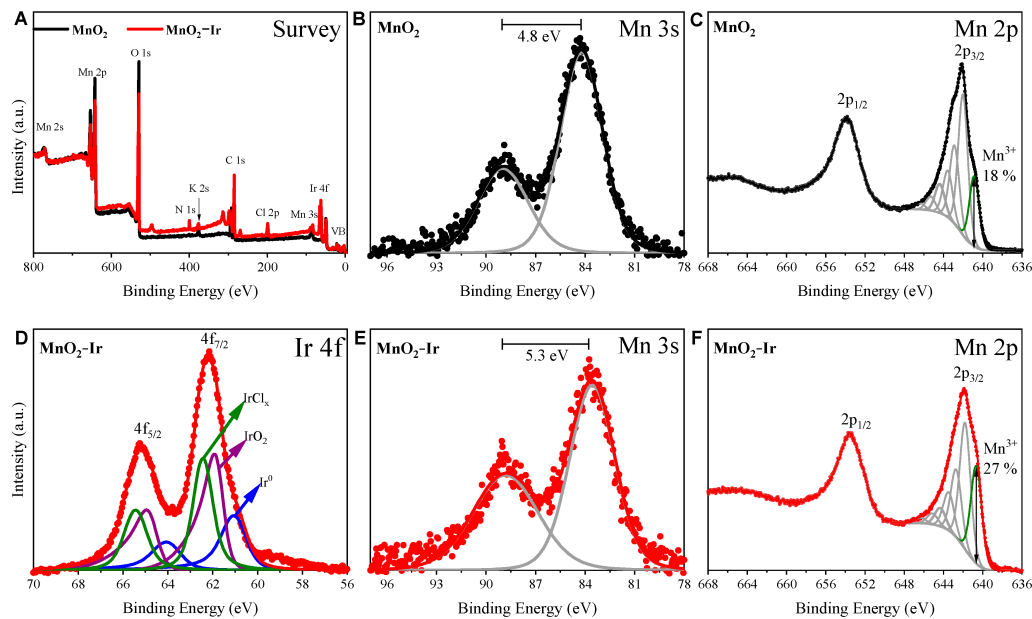


Figura 4.20: (A) Espectros de pesquisa XPS do MnO_2 e MnO_2-Ir (curvas pretas e vermelhas, respectivamente). (B,E) Mn 3s para MnO_2 (B) e MnO_2-Ir (E). (C,F) Mn 2p para MnO_2 (C) e MnO_2-Ir (F) e Ir 4f para MnO_2-Ir (D).

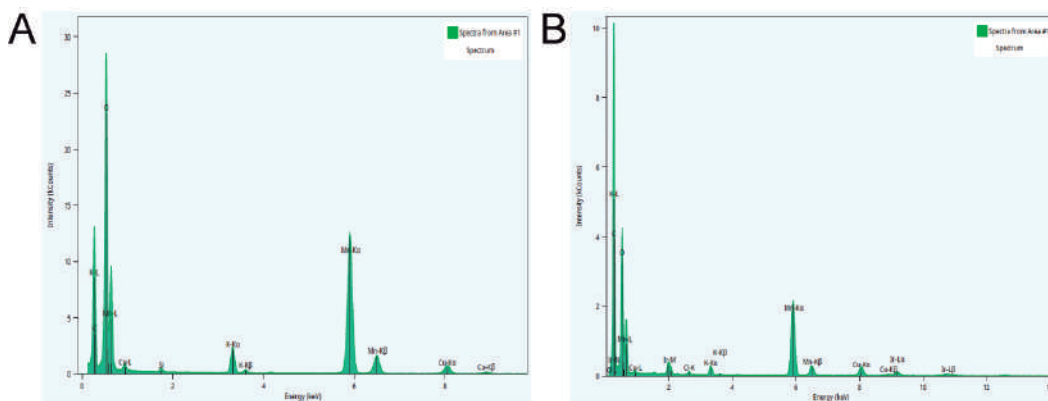


Figura 4.21: Espectros EDS do MnO_2 (A) e MnO_2-Ir (B).

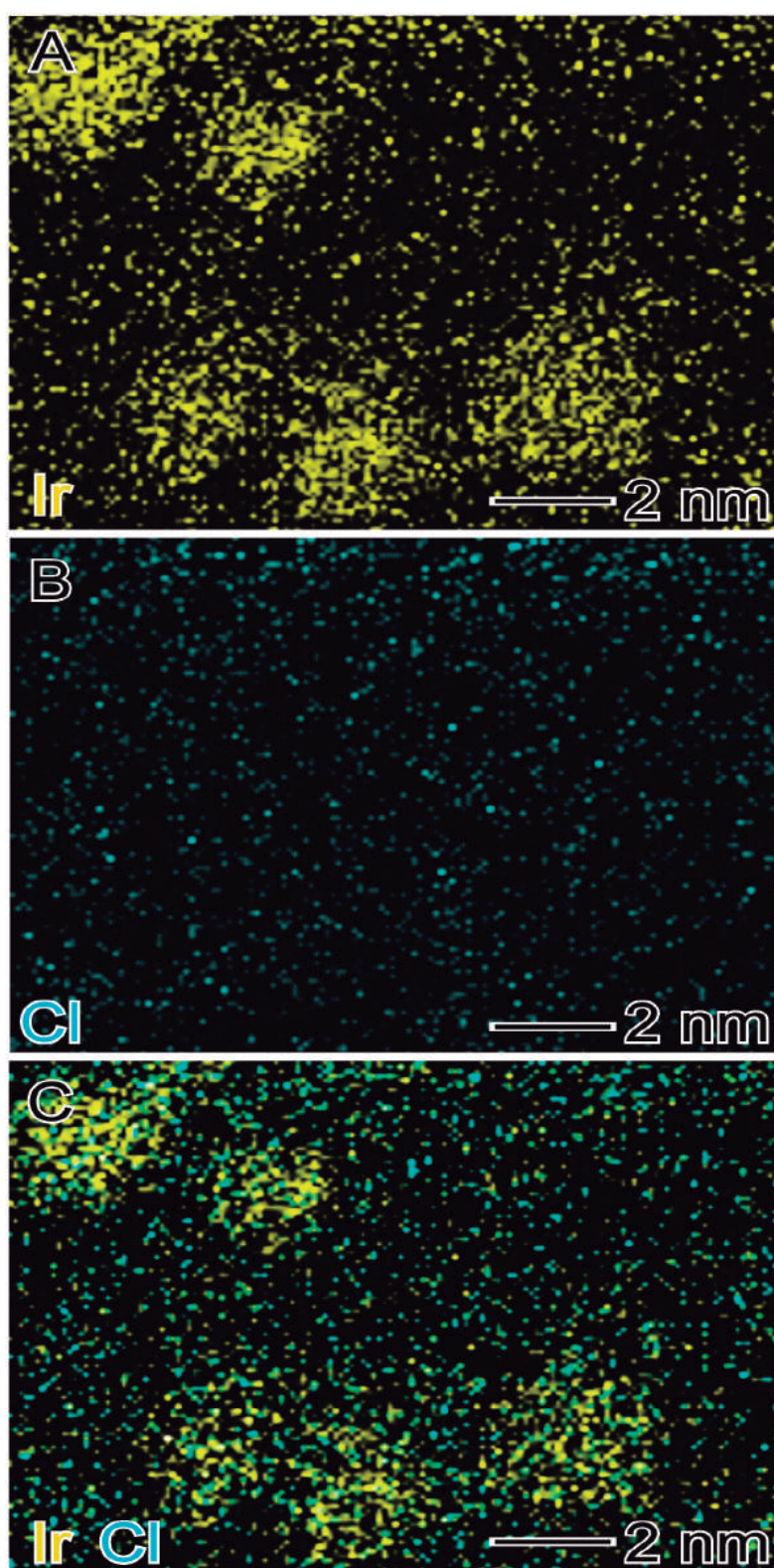


Figura 4.22: Mapeamento de STEM-EDS dos elementos Ir (amarelo, A), Cl (azul, B) e Ir e Cl (amarelo e azul, C).

Mais importante, a Figura 4.20 E indica que a maior divisão de energia de separação do Mn 3s está relacionada à redução da superfície dos nanofios de MnO_2 de Mn^{4+} para Mn^{3+} . [86] Evidência adicional da redução química do suporte do MnO_2 é mostrada na Figura 4.20 F com o espectro de alta resolução do Mn 2p. Neste, a região Mn 2p 3/2 é analisada com base no ajuste multipletto descrito anteriormente por Biesinger e colaboradores, [84] no qual o componente localizado em 640,7 eV está relacionado a espécies Mn^{3+} de baixa coordenação. O aumento das espécies Mn^{3+} do MnO_2 em comparação com os nanofios decorados com Ir sugere que a formação de vacâncias de oxigênio pode ser promovida devido à síntese de NPs de Ir.

Para corroborar com os de MET, DRX e XPS, e tentar identificar se as nanopartículas eram de irídio metálico ou óxido de irídio, foram obtidas algumas imagens de alta resolução bem como FFTs (Figura 4.23). Os valores encontrados para as distâncias interplanares observadas nas nanopartículas tanto a partir de imagens como das FFTs foram sempre em torno de 0,22 nm (0,2210 nm até 0,2294 nm). Sabe-se que, a fase de irídio metálico com estrutura cúbica de corpo centrado e o óxido de irídio com estrutura tetragonal, apresentam distância interplanar de valor 0,22167 nm (Plano (111) do Irídio Metálico) e 0,22525 nm (Plano (200) do óxido de irídio). A partir destes resultados, pode-se ter uma dúvida de qual fase foi formada. Porém, ao analisar as imagens da figura 4.23 indica uma possível formação de Ir metálico e não do óxido de irídio, porque pelo FFT foi possível obter a distância de 3 planos interatômicos, os quais são muito próximos da fase Ir metálico.

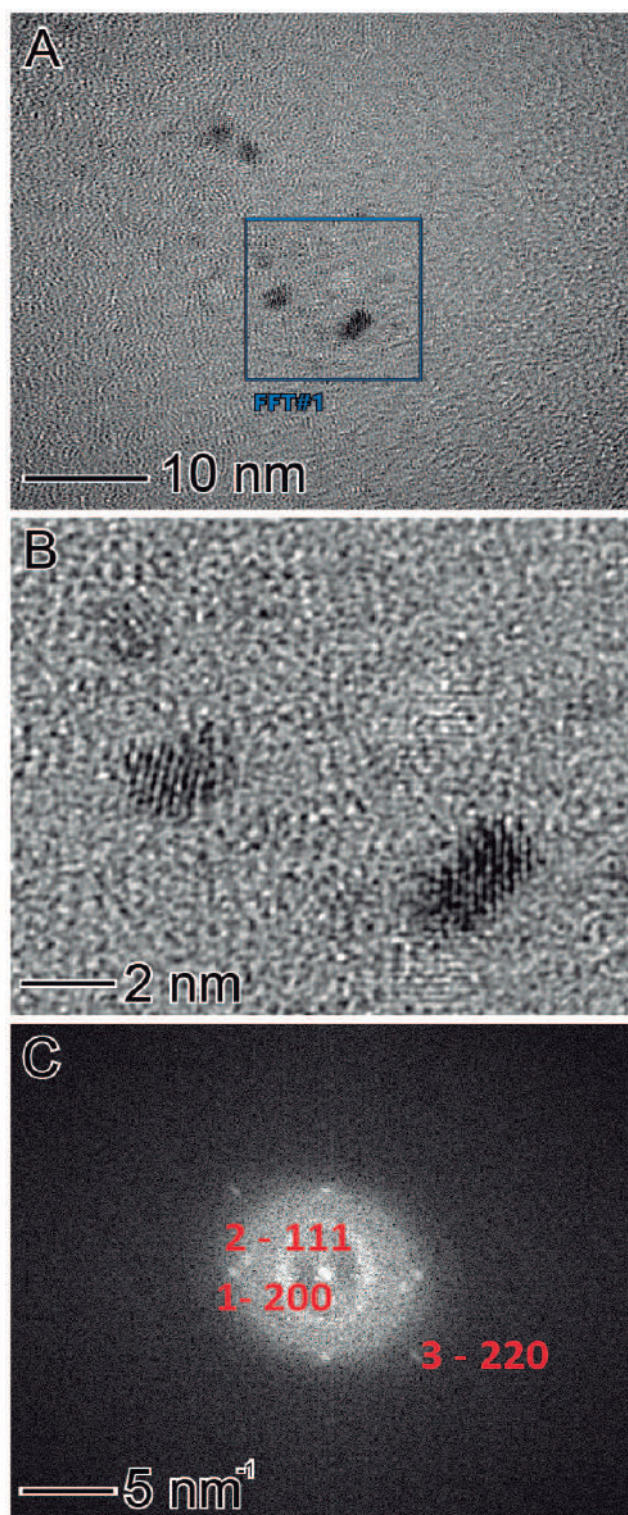


Figura 4.23: Imagens de HRTEM (A-B) e FFT (C).

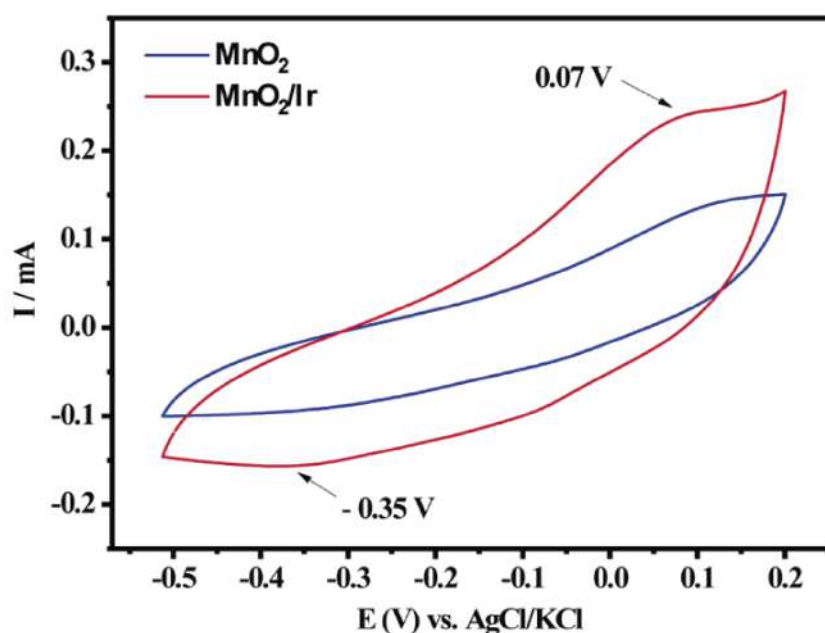


Figura 4.24: Curvas de voltametria cíclica do eletrodo de carbono vítreo modificado com os nanofios de MnO_2 e o eletrocatalisador MnO_2 —Ir em uma solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com O_2 em temperatura ambiente e uma taxa de varredura de 25 mV/s .

Devido à morfologia das nanopartículas ultrapequenas de irídio, grandes áreas superficiais (nanofios unidimensionais exibindo uma alta proporção de aspecto), a presença de vacâncias de oxigênio e fortes interações metal-suporte, foi investigada as atividades catalíticas dos nanofios de MnO_2 —Ir para a RRO; antes dos testes foram obtidas curvas de voltametria cíclica para avaliar o comportamento eletroquímico dos eletrocatalisadores. A Figura 4.24 mostra as curvas (de $-0,5$ a $0,2 \text{ V}$) para o carbono vítreo modificado com nanofios de MnO_2 e o eletrocatalisador de MnO_2 —Ir preparado em solução aquosa saturada de N_2 KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (vs. Ag/ AgCl (sat)). O eletrodo modificado com nanofios de MnO_2 apresentou ondas redox evidentes. Especificamente, o pico de redução em $-0,35 \text{ V}$ é atribuído a $Mn(IV)O_2$ a $Mn(II)$, enquanto o pico de oxidação a $0,07 \text{ V}$ denota a oxidação de $Mn(II)$ a MnO_2 . [87] A curva da voltametria cíclica para o eletrodo modificado com eletrocatalisador MnO_2 —Ir mostra que a forma e os eventos eletroquímicos são semelhantes aos observados para os nanofios de MnO_2 , o que pode ser explicado pela baixa carga de Ir (de acordo com a análise ICP-OES), dificultando sua identificação

na voltametria. Porém, foi detectado um ganho de corrente, que pode estar relacionado à heterojunção entre NPs de Ir e nanofios de MnO_2 , de acordo com resultados de microscopia.

Para esclarecer este assunto, foi testado a atividade catalítica de ambos os materiais em relação a RRO (Figura 4.25 A-B). As voltametrias lineares de varreduras para a RRO para ambos os materiais foram registrados em diferentes taxas de rotação do eletrodo (de 400 a 2500 rpm) em uma solução de KOH 0,1 mol L^{-1} saturada com O_2 . Como esperado, quanto mais rápidas as taxas de rotação, mais fácil será o fluxo de O_2 para a superfície do eletrodo, seguido pelo aumento nas densidades de corrente devido à camada de difusão encurtada. Pode-se notar que ambos os materiais apresentam excelente aderência à superfície vítrea do eletrodo de carbono. Além disso, quando os nanofios de MnO_2 e o eletrocatalisador MnO_2 —Ir foram comparados com o eletrocatalisador comercial de Pt/C (Figura 4.25 C), com carga metálica semelhante a uma taxa de rotação de 1600 rpm, pode-se notar que os nanofios de MnO_2 —Ir apresentaram menor potencial de início e maior corrente limite em comparação ao catalisador Pt/C, mostrando sua incrível eficiência. Também foi comparado os nanofios de MnO_2 —Ir com os (20%) em peso de Pt/C (Figura 4.26), que apresentaram densidade de corrente e potencial próximas à contraparte de Pt. Os resultados foram apresentados em termos atuais, sem considerar a massa do metal precioso. Porém, tal eletrocatalisador comercial oferece 20 vezes mais carga metálica do que o eletrocatalisador MnO_2 —Ir produzido no presente trabalho, mostrando a eficácia do nosso material. A curva de polarização do MnO_2 é análoga à contraparte Pt/C, sugerindo que o eletrocatalisador pode catalisar um processo 4e para RRO por molécula de reagente. Os gráficos de Koutecky-Levich (K-L) para ambos os materiais (Figura 4.25 D) em diferentes potenciais exibiram uma relação linear, sugerindo uma reação de primeira ordem em uma faixa de potencial de -0,50 a 0,20 V.

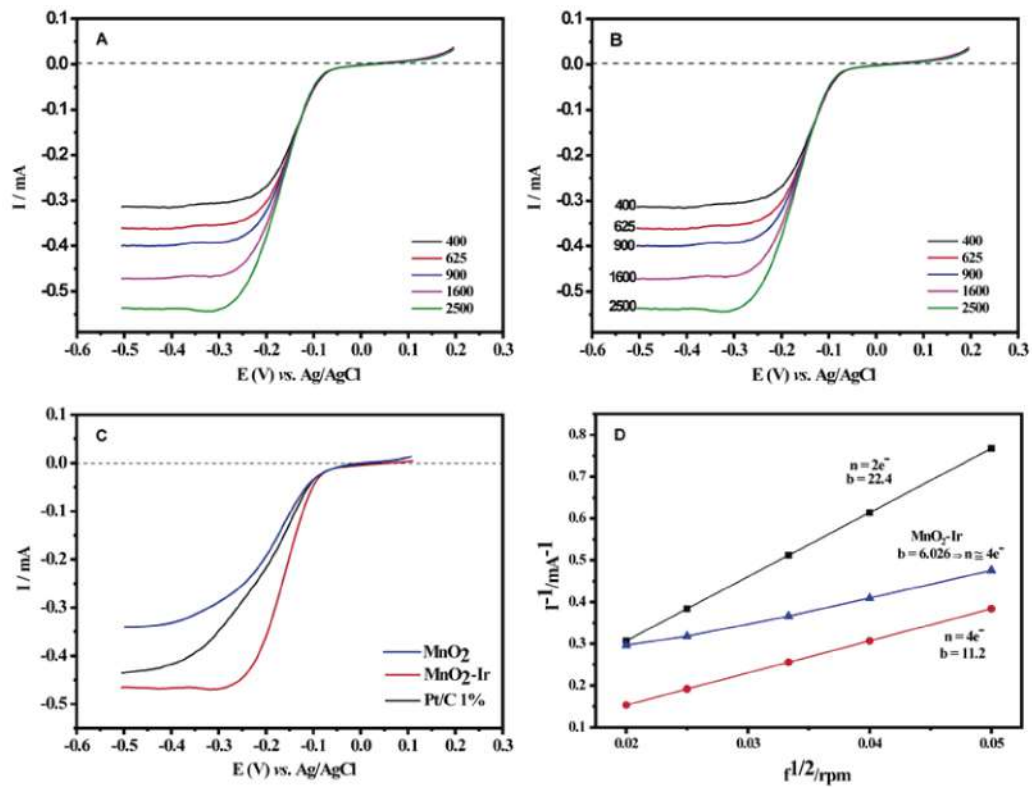


Figura 4.25: (A) LSVs para os nanofios de MnO_2 e (B) eletrocatalisador MnO_2-Ir em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com O_2 , $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. (C) Curvas de polarização para RRO em materiais MnO_2 , MnO_2-Ir e 1,2% em peso de Pt/C, em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $f = 1600 \text{ rpm}$, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente. (D) Gráficos de Koutecky-Levich para a reação de redução de oxigênio em MnO_2-Ir e MnO_2 , em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH, em diferentes velocidades de rotação do eletrodo, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente.

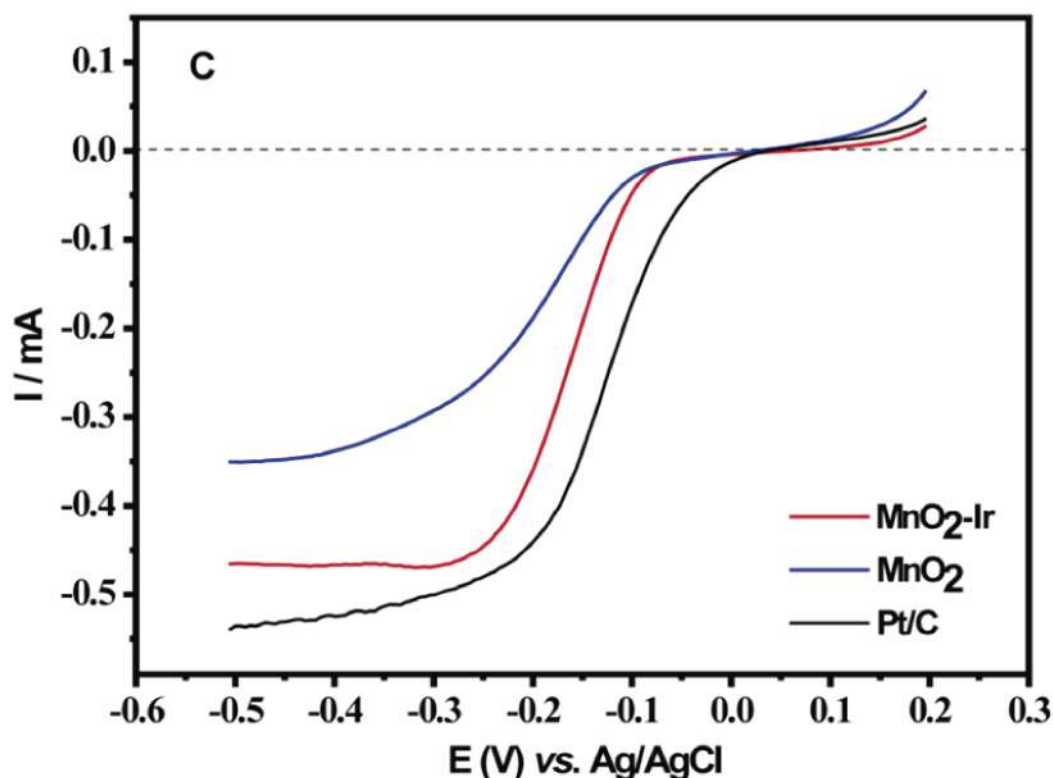


Figura 4.26: Curvas de polarização para a RRO em materiais MnO_2 , MnO_2 I—r e 20% em peso de Pt/C, em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $f=1600 \text{ rpm}$, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente.

As inclinações do gráfico K-L foram utilizadas para estimar o número de elétrons (n) necessários para a reação; os nanofios de MnO_2 —Ir apresentaram $3,74 e^-$, um processo aproximado de $4 e^-$, enquanto os nanofios de MnO_2 apresentaram $3,17 e^-$ durante a RRO. Os nanofios de MnO_2 —Ir apresentaram número de elétrons semelhante ao eletrocatalisador comercial (20%) Pt/C ($3,89e^-$). O catalisador baseado em Pt com carga metálica semelhante ao nosso eletrocatalisador apresentou $2,77 e^-$, o que é bastante interessante. Isso significa que esse eletrocatalisador pode gerar H_2O como produto mesmo com baixa carga de Ir, o que não é o caso do catalisador comercial à base de Pt com carga semelhante. Assim, esses dados mostram que a nanoengenharia de eletrocatalisadores permite obter materiais com resultados eletrocatalíticos muito semelhantes aos de Pt.

Além disso, gráficos de Tafel foram utilizados para oferecer alguma compreensão do mecanismo de reação do material preparado. A Figura 4.27 exhibe o gráfico de Tafel e sugere que a etapa determinante da taxa corresponde

à primeira transferência de elétrons, uma vez que as inclinações para o eletrocatalisador MnO_2 —Ir foram de 119,0 mV dec⁻¹ e 120 mV dec⁻¹ foram obtidas para o Pt/C , muito semelhante à literatura. [88] O seguinte mecanismo proposto:

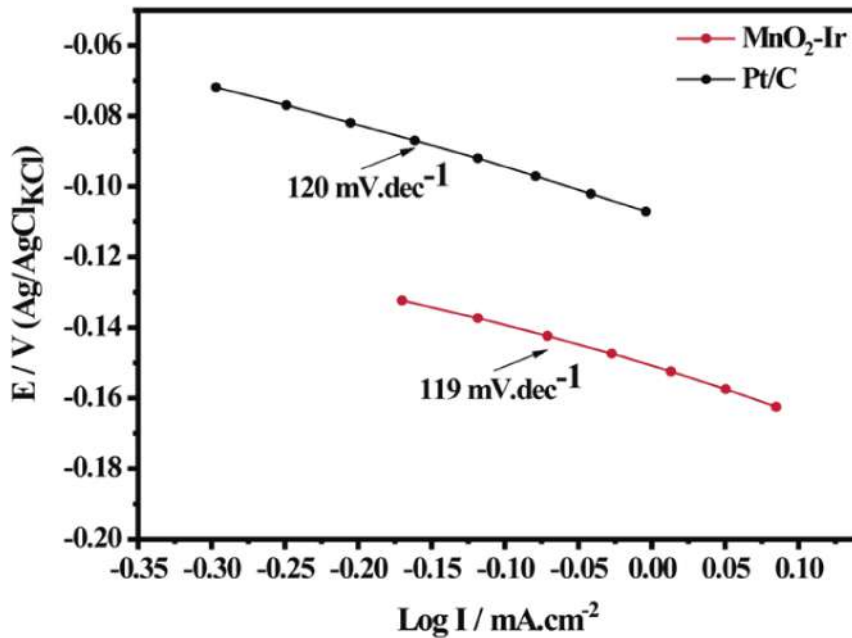
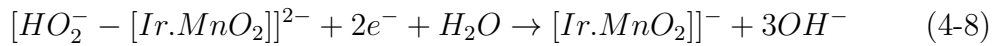
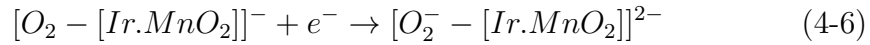
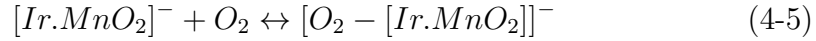


Figura 4.27: Gráfico Tafel para o eletrocatalisador Pt/C e MnO_2 —Ir em KOH 0,1 mol L⁻¹ saturado com O_2 .

As células de combustível nas quais o metanol é usado como combustível são promissoras devido à sua alta densidade de energia e armazenamento (conhecidas como Direct Methanol Fuel Cells - DMFCs). Além disso, a utilização de metanol solicita reabastecimento rápido e pode ser considerada aplicações de sistemas de energia portáteis.[89, 90] No entanto, os eletrocatalisadores à base de Pt são propensos ao chamado efeito cruzado do metanol, que é o transporte do metanol do ânodo para o cátodo, diminuindo a densidade de corrente limite da célula a combustível. [91] Neste cenário, foi decidido avaliar a resistência do nosso eletrocatalisador preparado ao envenenamento por metanol. Figura 4.28 representa os resultados obtidos no processo eletrocatalítico para ORR na presença de metanol, obtido a 1600 rpm, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, solução de KOH 0,1 M saturada com O_2). Como comparação, foi utilizado o eletrocatalisador Pt/C. Pode-se notar que o material Pt/C apresentou efeito significativo devido ao metanol disponível no meio a 0,05 M, sendo não seletivo e permitindo que ocorressem simultaneamente reações de oxidação do metanol e redução de oxigênio (Figura 4.28 A). Por outro lado, o eletrocatalisador MnO_2 —Ir mostrou-se muito resistente à oxidação do metanol, sendo muito seletivo (Figura 4.28 B). Os potenciais de início para os eletrocatalisadores foram 0,005 e 0,571 V para o Pt/C e MnO_2 —Ir, respectivamente, ou seja, mesmo contando com 20 vezes menos carga metálica, o eletrocatalisador à base de Ir foi muito eficiente. A configuração do eletrocatalisador Pt pode explicar isso; a literatura trata da necessidade de três locais adjacentes de Pt para que a reação de oxidação do metanol ocorra. [92, 93] Com base nessas descobertas, o mesmo não acontece com os sítios ativos de Ir. O potencial de meia onda ($E_{1/2}$) obtido entre as regiões limitantes da difusão e as correntes cinéticas das curvas de polarização para os eletrocatalisadores é semelhante: 0,19 e 0,21 V para os eletrocatalisadores Pt/C e MnO_2 —Ir, respectivamente. Esses dados sugerem cinética de reação semelhante para ambos.[94]

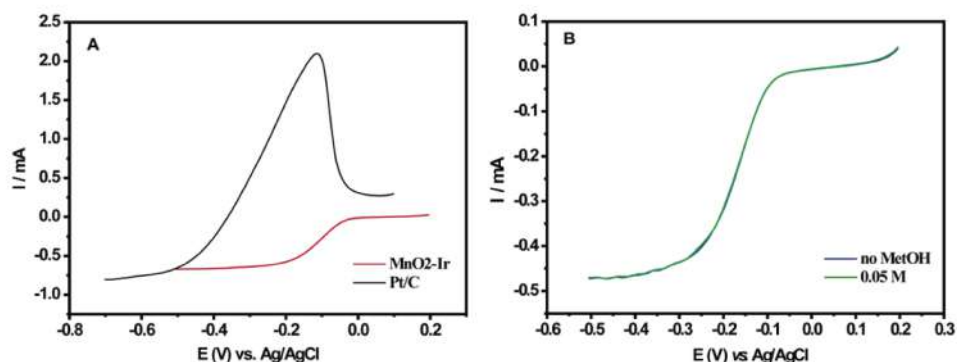


Figura 4.28: (A) Comparação entre as curvas de polarização da RRO dos electrocatalisadores MnO_2-Ir e Pt/C e (B) Curvas de polarização da RRO registradas para o electrocatalisador MnO_2-Ir sem metanol e a 0,05 M de álcool.

Para avaliar ainda mais a eficiência e desempenho superior do electrocatalisador MnO_2-Ir , foi preparado um material Ir/C usando o mesmo procedimento. A Figura 4.29 mostra que tal material apresenta maior potencial de início e menor corrente limite que os electrocatalisadores MnO_2-Ir e Pt/C , oferecendo menor desempenho. Tal resultado corrobora as fortes interações entre o suporte e os NPs Ir , sugeridas pelos resultados do TPR.

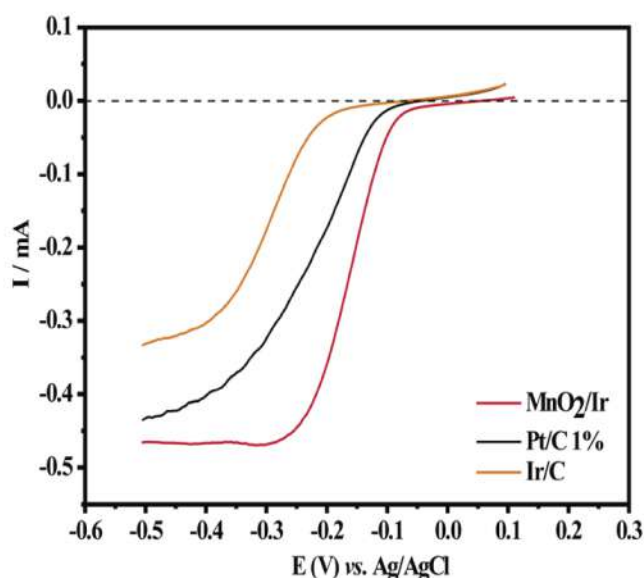


Figura 4.29: Curvas de polarização para RRO do MnO_2 , (1, 2%) em peso de Pt/C e Ir/C . Condições: 0,1 mol. L^{-1} KOH, $f = 1600$ rpm, $v = 5$ mV. s^{-1} .

5 Conclusões

Este presente trabalho investigou duas rotas de síntese de nanomateriais controlados focados na conversão de energia.

Foi demonstrado uma rota fácil de uma etapa para produzir nanoflores de Pd de tamanho controlado, envolvendo a redução do precursor $PdCl_4^{2-}$ pela hidroquinona. As nanoflores de Pd obtidas apresentaram formas bem definidas e tamanhos uniformes. A presença de hidroquinona induziu a formação de nanoflores de Pd por um novo mecanismo que combina elementos da nucleação clássica (teoria LaMer) e teoria DLVO. O controle sobre o tamanho das nanoflores foi facilmente obtido apenas alterando a temperatura de reação e posteriormente, a força iônica, o que poderia ser explicado devido às diferenças nas taxas de redução do $PdCl_4^{2-}$. Neste caso, quando a força iônica na solução era alta, os nanoaglomerados de Pd formados na primeira etapa da reação são convertidos em sementes de Pd através de um processo de fusão, que servem como modelos para a formação de nanoflores maiores pela ligação do Pd restante. Em forças iônicas mais baixas (temperaturas mais altas), os nanoaglomerados de Pd se fundem para formar múltiplas nanopartículas agregadas decoradas com satélites de Pd, que se tornam relativamente estáveis contra a agregação. Quando esses nanomateriais foram testados em relação ao ROE, as nanoflores de 12 nm-Pd superaram suas contrapartes. Acreditamos que os resultados aqui apresentados podem inspirar investigações sobre novas estratégias para a síntese de nanopartículas metálicas com formatos não convencionais e propriedades catalíticas potencialmente melhoradas.

Enquanto que, os nanofios de MnO_2 decorados com NPs de Ir foram empregados como eletrocatalisadores heterogêneos para a reação de redução de oxigênio, sendo um nanocatalisador promissor comparado à platina comercial. Através de uma síntese simples, foi possível obter nanofios com formato e tamanho definidos que servem como moldes para a nucleação e crescimento de NPs de Ir sem qualquer modificação de superfície. Além disso, a resistência ao efeito cruzado do metanol é significativa e abre a possibilidade de estudos futuros visando melhorar tal efeito para soluções mais concentradas de metanol.

Referências bibliográficas

- [1] WU, Z. et al. Recent Progress of Vacancy Engineering for Electrochemical Energy Conversion Related Applications. *Advanced Functional Materials*, v. 31, n. 9, p. 2009070, fev. 2021. ISSN 1616-301X, 1616-3028.
- [2] PAN, J. et al. Advanced Architectures and Relatives of Air Electrodes in Zn-Air Batteries. *Advanced Science*, v. 5, n. 4, p. 1700691, abr. 2018. ISSN 21983844.
- [3] ZHANG, Y. et al. Defect engineering in metal sulfides for energy conversion and storage. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 448, p. 214147, dez. 2021. ISSN 00108545.
- [4] YANG, H. et al. Advanced Oxygen Electrocatalysis in Energy Conversion and Storage. *Advanced Functional Materials*, v. 31, n. 12, p. 2007602, mar. 2021. ISSN 1616-301X, 1616-3028.
- [5] ZHANG, Q. et al. Nanomaterials for energy conversion and storage. *Chemical Society Reviews*, v. 42, n. 7, p. 3127, 2013. ISSN 0306-0012, 1460-4744.
- [6] LV, J.-Q. et al. Molecular Iron Oxide Clusters Boost the Oxygen Reduction Reaction of Platinum Electrocatalysts at Near-Neutral pH. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 61, n. 38, set. 2022. ISSN 1433-7851, 1521-3773.
- [7] AMIN, H. M. A.; APFEL, U.-P. Metal-Rich Chalcogenides as Sustainable Electrocatalysts for Oxygen Evolution and Reduction: State of the Art and Future Perspectives. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2020, n. 28, p. 2679–2690, jul. 2020. ISSN 1434-1948, 1099-0682.
- [8] GUO, Y. et al. Potential-Dependent Mechanistic Study of Ethanol Electro-oxidation on Palladium. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 13, n. 14, p. 16602–16610, abr. 2021. ISSN 1944-8244, 1944-8252.
- [9] LUO, M. et al. Palladium-based nanoelectrocatalysts for renewable energy generation and conversion. *Materials Today Nano*, v. 1, p. 29–40, mar. 2018. ISSN 25888420.
- [10] LEI, K. et al. Stirring-assisted hydrothermal synthesis of ultralong α -MnO₂ nanowires for oxygen reduction reaction. *Inorganic Chemistry Frontiers*, v. 3, n. 7, p. 928–933, 2016. ISSN 2052-1553.

- [11] DESSIE, Y. et al. Recent developments in manganese oxide based nanomaterials with oxygen reduction reaction functionalities for energy conversion and storage applications: A review. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, v. 4, n. 3, p. 353–369, set. 2019. ISSN 24682179.
- [12] SUEN, N.-T. et al. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: Recent development and future perspectives. *Chemical Society Reviews*, v. 46, n. 2, p. 337–365, 2017. ISSN 0306-0012, 1460-4744.
- [13] WANG, Z. et al. Influence of the MnO_2 Phase on Oxygen Evolution Reaction Performance for Low-Loading Iridium Electrocatalysts. *ChemElectroChem*, v. 8, n. 2, p. 418–424, jan. 2021. ISSN 2196-0216, 2196-0216.
- [14] SUN, W. et al. Rational Manipulation of IrO_2 Lattice Strain on $\beta\text{-MnO}_2$ Nanorods as a Highly Efficient Water Splitting Catalyst. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 9, n. 48, p. 41855–41862, 2017.
- [15] BARHOUM, A. et al. Review on Natural, Incidental, Bioinspired, and Engineered Nanomaterials: History, Definitions, Classifications, Synthesis, Properties, Market, Toxicities, Risks, and Regulations. *Nanomaterials*, v. 12, n. 2, p. 177, jan. 2022. ISSN 2079-4991.
- [16] FEYNMAN, R. P. There's plenty of Room at the Bottom. *Engineering and Science*, v. 23, n. 5, p. 22–36, 1960. ISSN 0013-7812.
- [17] RAMSDEN, J. *Nanotechnology: An Introduction*. Oxford ; Waltham, MA: William Andrew/Elsevier, 2011. (Micro and Nano Technologies Series). ISBN 978-0-08-096447-8.
- [18] XIONG, Y.; LU, X. (Ed.). *Metallic Nanostructures: From Controlled Synthesis to Applications*. Cham: Springer International Publishing, 2015. ISBN 978-3-319-11303-6 978-3-319-11304-3.
- [19] KLABUNDE, K. J. et al. Nanocrystals as Stoichiometric Reagents with Unique Surface Chemistry. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 100, n. 30, p. 12142–12153, jan. 1996. ISSN 0022-3654, 1541-5740.
- [20] GEONMONOND, R. S.; SILVA, A. G. D.; CAMARGO, P. H. Controlled synthesis of noble metal nanomaterials: Motivation, principles, and opportunities in nanocatalysis. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 90, n. 1 suppl 1, p. 719–744, abr. 2018. ISSN 1678-2690, 0001-3765.
- [21] JIN, M. et al. Palladium nanocrystals enclosed by $\{100\}$ and $\{111\}$ facets in controlled proportions and their catalytic activities for formic acid oxidation.

- Energy Environ. Sci.*, v. 5, n. 4, p. 6352–6357, 2012. ISSN 1754-5692, 1754-5706.
- [22] CAO, G. *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*. London ; Hackensack, NJ: Imperial College Press, 2004. ISBN 978-1-86094-415-4 978-1-86094-480-2.
- [23] ABID, N. et al. Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 300, p. 102597, fev. 2022. ISSN 00018686.
- [24] IJAZ, I. et al. Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles. *Green Chemistry Letters and Reviews*, v. 13, n. 3, p. 223–245, jul. 2020. ISSN 1751-8253, 1751-7192.
- [25] BISWAS, A. et al. Advances in top–down and bottom–up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 170, n. 1-2, p. 2–27, jan. 2012. ISSN 00018686.
- [26] JAMKHANDE, P. G. et al. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, v. 53, p. 101174, out. 2019. ISSN 17732247.
- [27] SHARMA, V.; PARK, K.; SRINIVASARAO, M. Colloidal dispersion of gold nanorods: Historical background, optical properties, seed-mediated synthesis, shape separation and self-assembly. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 65, n. 1-3, p. 1–38, maio 2009. ISSN 0927796X.
- [28] TAO, A. R.; HABAS, S.; YANG, P. Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals. *Small*, v. 4, n. 3, p. 310–325, mar. 2008. ISSN 16136810, 16136829.
- [29] YANG, G.; PARK, S.-J. Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review. *Materials*, v. 12, n. 7, p. 1177, abr. 2019. ISSN 1996-1944.
- [30] HUANG, G.; LU, C.-H.; YANG, H.-H. Magnetic Nanomaterials for Magnetic Bioanalysis. In: *Novel Nanomaterials for Biomedical, Environmental and Energy Applications*. [S.l.]: Elsevier, 2019. p. 89–109. ISBN 978-0-12-814497-8.

- [31] HARISH, V. et al. Nanoparticle and Nanostructure Synthesis and Controlled Growth Methods. *Nanomaterials*, v. 12, n. 18, p. 3226, set. 2022. ISSN 2079-4991.
- [32] THANH, N. T. K.; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chemical Reviews*, v. 114, n. 15, p. 7610–7630, ago. 2014. ISSN 0009-2665, 1520-6890.
- [33] LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, v. 72, n. 11, p. 4847–4854, nov. 1950. ISSN 0002-7863, 1520-5126.
- [34] XIA, Y. et al. Seed-Mediated Growth of Colloidal Metal Nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 56, n. 1, p. 60–95, jan. 2017. ISSN 14337851.
- [35] ERDEMIR, D.; LEE, A. Y.; MYERSON, A. S. Nucleation of Crystals from Solution: Classical and Two-Step Models. *Accounts of Chemical Research*, v. 42, n. 5, p. 621–629, maio 2009. ISSN 0001-4842, 1520-4898.
- [36] WANG, H. et al. Multifunctional inorganic nanomaterials for energy applications. *Nanoscale*, v. 12, n. 1, p. 14–42, 2020. ISSN 2040-3364, 2040-3372.
- [37] SHENG, T. et al. Structure Design and Performance Tuning of Nanomaterials for Electrochemical Energy Conversion and Storage. *Accounts of Chemical Research*, v. 49, n. 11, p. 2569–2577, nov. 2016. ISSN 0001-4842, 1520-4898.
- [38] PENG, L.; WEI, Z. Catalyst Engineering for Electrochemical Energy Conversion from Water to Water: Water Electrolysis and the Hydrogen Fuel Cell. *Engineering*, v. 6, n. 6, p. 653–679, jun. 2020. ISSN 20958099.
- [39] WANG, X. et al. Review of Metal Catalysts for Oxygen Reduction Reaction: From Nanoscale Engineering to Atomic Design. *Chem*, v. 5, n. 6, p. 1486–1511, jun. 2019. ISSN 24519294.
- [40] LI, Y. et al. Recent Progresses in Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts for Electrochemical Energy Applications. *Electrochemical Energy Reviews*, v. 2, n. 4, p. 518–538, dez. 2019. ISSN 2520-8489, 2520-8136.
- [41] SONG, C.; ZHANG, J. Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction. In: ZHANG, J. (Ed.). *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*. London: Springer London, 2008. p. 89–134. ISBN 978-1-84800-935-6 978-1-84800-936-3.

- [42] STACY, J. et al. The recent progress and future of oxygen reduction reaction catalysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 69, p. 401–414, mar. 2017. ISSN 13640321.
- [43] ZHAO, J. et al. A Review of In-Situ Techniques for Probing Active Sites and Mechanisms of Electrocatalytic Oxygen Reduction Reactions. *Nano-Micro Letters*, v. 15, n. 1, p. 19, dez. 2023. ISSN 2311-6706, 2150-5551.
- [44] GOSWAMI, C.; HAZARIKA, K. K.; BHARALI, P. Transition metal oxide nanocatalysts for oxygen reduction reaction. *Materials Science for Energy Technologies*, v. 1, n. 2, p. 117–128, dez. 2018. ISSN 25892991.
- [45] CHENG, F. et al. MnO₂-Based Nanostructures as Catalysts for Electrochemical Oxygen Reduction in Alkaline Media. *Chemistry of Materials*, v. 22, n. 3, p. 898–905, fev. 2010. ISSN 0897-4756, 1520-5002.
- [46] SLOW, J. H. et al. Progress in Development of Nanostructured Manganese Oxide as Catalyst for Oxygen Reduction and Evolution Reaction. *Energies*, v. 14, n. 19, p. 6385, out. 2021. ISSN 1996-1073.
- [47] ZHOU, Z. et al. Effective Strain Engineering of IrO₂ Toward Improved Oxygen Evolution Catalysis through a Catalyst-Support System. *ChemElectroChem*, v. 6, n. 17, p. 4586–4594, set. 2019. ISSN 2196-0216, 2196-0216.
- [48] JADHAV, S. M. et al. Cobalt-Doped Manganese Dioxide Hierarchical Nanostructures for Enhancing Pseudocapacitive Properties. *ACS Omega*, v. 6, n. 8, p. 5717–5729, mar. 2021. ISSN 2470-1343, 2470-1343.
- [49] SELVAKUMAR, K. et al. Physiochemical Investigation of Shape-Designed MnO₂ Nanostructures and Their Influence on Oxygen Reduction Reaction Activity in Alkaline Solution. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 12, p. 6604–6618, mar. 2015. ISSN 1932-7447, 1932-7455.
- [50] YAQOOB, L.; NOOR, T.; IQBAL, N. A comprehensive and critical review of the recent progress in electrocatalysts for the ethanol oxidation reaction. *RSC Advances*, v. 11, n. 27, p. 16768–16804, 2021. ISSN 2046-2069.
- [51] CAMARA, G.; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 578, n. 2, p. 315–321, maio 2005. ISSN 15726657.
- [52] ZHENG, Y. et al. Advanced Catalytic Materials for Ethanol Oxidation in Direct Ethanol Fuel Cells. *Catalysts*, v. 10, n. 2, p. 166, fev. 2020. ISSN 2073-4344.

- [53] BAI, S. et al. Selective Ethanol Oxidation Reaction at the Rh–SnO₂ Interface. *Advanced Materials*, v. 33, n. 5, p. 2005767, fev. 2021. ISSN 0935-9648, 1521-4095.
- [54] VIZCAINO, A.; CARRERO, A.; CALLES, J. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu–Ni supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, n. 10-11, p. 1450–1461, jul. 2007. ISSN 03603199.
- [55] SOUZA, R. D. et al. New Approaches for the Ethanol Oxidation Reaction of Pt/C on Carbon Cloth Using ATR-FTIR. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 7, n. 6, p. 5356–5366, 2012. ISSN 14523981.
- [56] PEI, H.-Y. et al. Generation of a Highly Efficient Electrode for Ethanol Oxidation by Simply Electrodepositing Palladium on the Oxygen Plasma-Treated Carbon Fiber Paper. *Catalysts*, v. 11, n. 2, p. 248, fev. 2021. ISSN 2073-4344.
- [57] YARULIN, A. E. et al. Structure sensitivity of selective acetylene hydrogenation over the catalysts with shape-controlled palladium nanoparticles. *Kinetics and Catalysis*, v. 53, n. 2, p. 253–261, abr. 2012. ISSN 0023-1584, 1608-3210.
- [58] SAWANGPHRUK, M. et al. Ultraporous Palladium Supported on Graphene-Coated Carbon Fiber Paper as a Highly Active Catalyst Electrode for the Oxidation of Methanol. *Fuel Cells*, p. n/a–n/a, jun. 2013. ISSN 16156846.
- [59] GHOSH, S. et al. Facile synthesis of Pd nanostructures in hexagonal mesophases as a promising electrocatalyst for ethanol oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 3, n. 18, p. 9517–9527, 2015. ISSN 2050-7488, 2050-7496.
- [60] CERRITOS, R. C. et al. Morphological Effect of Pd Catalyst on Ethanol Electro-Oxidation Reaction. *Materials*, v. 5, n. 9, p. 1686–1697, set. 2012. ISSN 1996-1944.
- [61] DIMOS, M. M.; BLANCHARD, G. J. Evaluating the Role of Pt and Pd Catalyst Morphology on Electrocatalytic Methanol and Ethanol Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 13, p. 6019–6026, abr. 2010. ISSN 1932-7447, 1932-7455.
- [62] NAPPORN, T. W. et al. Electrochemical Measurement Methods and Characterization on the Cell Level. In: *Fuel Cells and Hydrogen*. [S.l.]: Elsevier, 2018. p. 175–214. ISBN 978-0-12-811459-9.
- [63] XU, J. et al. Synthesis and Catalytic Properties of Au–Pd Nanoflowers. *ACS Nano*, v. 5, n. 8, p. 6119–6127, ago. 2011. ISSN 1936-0851, 1936-086X.

- [64] Sirajuddin et al. The formation of gold nanoparticles using hydroquinone as a reducing agent through a localized pH change upon addition of NaOH to a solution of HAuCl₄. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 370, n. 1-3, p. 35–41, nov. 2010. ISSN 09277757.
- [65] SILVA, A. G. M. D. et al. Pd-based nanoflowers catalysts: Controlling size, composition, and structures for the 4-nitrophenol reduction and BTX oxidation reactions. *Journal of Materials Science*, v. 51, n. 1, p. 603–614, jan. 2016. ISSN 0022-2461, 1573-4803.
- [66] EWERS, T. D. et al. Spontaneous Hierarchical Assembly of Rhodium Nanoparticles into Spherical Aggregates and Superlattices. *Chemistry of Materials*, v. 17, n. 3, p. 514–520, fev. 2005. ISSN 0897-4756, 1520-5002.
- [67] Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M. Formation of PVP-Protected Metal Nanoparticles in DMF. *Langmuir*, v. 18, n. 7, p. 2888–2894, abr. 2002. ISSN 0743-7463, 1520-5827.
- [68] POLTE, J. Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective. *CrystEngComm*, v. 17, n. 36, p. 6809–6830, 2015. ISSN 1466-8033.
- [69] STUART, E. J. E. et al. Direct electrochemical detection and sizing of silver nanoparticles in seawater media. *Nanoscale*, v. 5, n. 1, p. 174–177, 2013. ISSN 2040-3364, 2040-3372.
- [70] BURROWS, N. D.; HALE, C. R. H.; PENN, R. L. Effect of Ionic Strength on the Kinetics of Crystal Growth by Oriented Aggregation. *Crystal Growth & Design*, v. 12, n. 10, p. 4787–4797, out. 2012. ISSN 1528-7483, 1528-7505.
- [71] XU, C.; SHEN, P. K. Novel Pt/CeO₂/C catalysts for electrooxidation of alcohols in alkaline media. *Chemical Communications*, n. 19, p. 2238, 2004. ISSN 1359-7345, 1364-548X.
- [72] SALVADOR, G. M. et al. Enhanced activity of Pd/ α -MnO₂ for electrocatalytic oxygen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, n. 53, p. 26976–26988, ago. 2021. ISSN 03603199.
- [73] DAI, L. et al. Ag doped urchin-like α -MnO₂ toward efficient and bifunctional electrocatalysts for Li-O₂ batteries. *Nano Research*, v. 13, n. 9, p. 2356–2364, set. 2020. ISSN 1998-0124, 1998-0000.
- [74] BORGES, L. R. et al. Towards the Effect of Pt⁰/Pt ^{δ +} and Ce³⁺ Species at the Surface of CeO₂ Crystals: Understanding the Nature of the Interactions

- under CO Oxidation Conditions. *ChemCatChem*, v. 13, n. 5, p. 1340–1354, mar. 2021. ISSN 1867-3880, 1867-3899.
- [75] ROSADO, T. F. et al. Synergistic effect between CeO₂ nanowires and gold NPs over the activity and selectivity in the oxidation of thioanisole. *Applied Catalysis A: General*, v. 613, p. 118010, mar. 2021. ISSN 0926860X.
- [76] JIA, J.; ZHANG, P.; CHEN, L. Catalytic decomposition of gaseous ozone over manganese dioxides with different crystal structures. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 189, p. 210–218, jul. 2016. ISSN 09263373.
- [77] LU, S. et al. Influence of MnO₂ Morphology on the Catalytic Performance of Ag/MnO₂ for the HCHO Oxidation. *Catalysis Surveys from Asia*, v. 23, n. 3, p. 210–218, set. 2019. ISSN 1571-1013, 1574-9266.
- [78] ZHAI, X. et al. Toluene catalytic oxidation over the layered MO_x- δ -MnO₂ (M = Pt, Ir, Ag) composites originated from the facile self-driving combustion method. *Fuel*, v. 283, p. 118888, jan. 2021. ISSN 00162361.
- [79] LI, L.; CHU, W.; LIU, Y. Insights into key parameters of MnO₂ catalyst toward high catalytic combustion performance. *Journal of Materials Science*, v. 56, n. 10, p. 6361–6373, abr. 2021. ISSN 0022-2461, 1573-4803.
- [80] FERRAZ, C. P. et al. Furfural Oxidation on Gold Supported on MnO₂: Influence of the Support Structure on the Catalytic Performances. *Applied Sciences*, v. 8, n. 8, p. 1246, jul. 2018. ISSN 2076-3417.
- [81] SILVA, A. G. D. et al. MnO₂ nanowires decorated with Au ultrasmall nanoparticles for the green oxidation of silanes and hydrogen production under ultralow loadings. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 184, p. 35–43, maio 2016. ISSN 09263373.
- [82] GONG, P. et al. Effects of surface physicochemical properties on NH₃-SCR activity of MnO₂ catalysts with different crystal structures. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 38, n. 11, p. 1925–1934, nov. 2017. ISSN 18722067.
- [83] ZHANG, J. et al. Catalytic oxidation of formaldehyde over manganese oxides with different crystal structures. *Catalysis Science & Technology*, v. 5, n. 4, p. 2305–2313, 2015. ISSN 2044-4753, 2044-4761.
- [84] BIESINGER, M. C. et al. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 7, p. 2717–2730, jan. 2011. ISSN 01694332.

- [85] FREAKLEY, S. J.; Ruiz-Esquius, J.; MORGAN, D. J. The X-ray photoelectron spectra of Ir, IrO₂ and IrCl₃ revisited: The X-ray photoelectron spectra of Ir, IrO₂ and IrCl₃ revisited. *Surface and Interface Analysis*, v. 49, n. 8, p. 794–799, ago. 2017. ISSN 01422421.
- [86] OKU, M.; HIROKAWA, K.; IKEDA, S. X-ray photoelectron spectroscopy of manganese—oxygen systems. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 7, n. 5, p. 465–473, 1975.
- [87] WANG, X. et al. The laccase-like reactivity of manganese oxide nanomaterials for pollutant conversion: Rate analysis and cyclic voltammetry. *Scientific Reports*, v. 7, n. 1, p. 7756, ago. 2017. ISSN 2045-2322.
- [88] FRANÇA, M. C. et al. Galvanic replacement managing direct methanol fuel cells: AgPt nanotubes as a strategy for methanol crossover effect tolerance. *Journal of Materials Science*, v. 57, n. 17, p. 8225–8240, maio 2022. ISSN 0022-2461, 1573-4803.
- [89] JOGHEE, P. et al. A review on direct methanol fuel cells—In the perspective of energy and sustainability. *MRS Energy & Sustainability*, v. 2, n. 1, p. 3, fev. 2015. ISSN 2329-2229, 2329-2237.
- [90] MEHMOOD, A. et al. A review on durability issues and restoration techniques in long-term operations of direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 297, p. 224–241, nov. 2015. ISSN 03787753.
- [91] REMONA, A. M.; PHANI, K. L. N. Methanol-Tolerant Oxygen Reduction Reaction at Pt–Pd/C Alloy Nanocatalysts. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, v. 8, n. 1, p. 011001, fev. 2011. ISSN 1550-624X, 1551-6989.
- [92] XU, H. et al. High-performance polypyrrole functionalized PtPd electrocatalysts based on PtPd/PPy/PtPd three-layered nanotube arrays for the electrooxidation of small organic molecules. *NPG Asia Materials*, v. 5, n. 11, p. e69–e69, nov. 2013. ISSN 1884-4049, 1884-4057.
- [93] SCHEIJEN, F. J. E. et al. The electrooxidation of small organic molecules on platinum nanoparticles supported on gold: Influence of platinum deposition procedure. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 12, n. 5, p. 483–495, maio 2008. ISSN 1432-8488, 1433-0768.
- [94] RODRIGUES, M. R. D. M. et al. Application of AgPt Nanoshells in Direct Methanol Fuel Cells: Experimental and Theoretical Insights of Design Electrocatalysts over Methanol Crossover Effect. *ChemCatChem*, v. 14, n. 23, p. e202200605, dez. 2022. ISSN 1867-3880, 1867-3899.

A

Artigos publicados



Sized-controlled Pd nanoflowers by a non-classical growth mechanism combining the LaMer and DLVO theories and their catalytic activities

Scarlett L.S. de Lima^a, Vitor M. Miguel^b, Taissa F. Rosado^a, Marcos V. Petri^b, Jules Gardener^c, Roberto Avillez^a, Thenner S. Rodrigues^d, Susana I. Córdoba de Torresi^b, Guillermo Solorzano^a, Anderson G.M. da Silva^{a,*}

^a Departamento de Engenharia Química e de Materiais-DEQM, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rua Marquês de São Vicente, 225 - Gávea, 22453-900 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

^b Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, 05508-000 São Paulo, SP, Brazil

^c Center for Nanoscale Systems, School of Engineering and Applied Sciences, Harvard University, the United States of America

^d Nanotechnology Engineering Program, Alberto Luiz Coimbra Institute for Graduate Studies and Research in Engineering, COPPE, Federal University of Rio de Janeiro, Av. Horácio Macedo, 2030, 21.941-972 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Controlled synthesis
Palladium
Nanoflowers
LaMer
DLVO

ABSTRACT

We describe the synthesis of Pd nanoflowers in a single reaction step by reducing $\text{PdCl}_2(\text{aq})$ with hydroquinone. Simply by controlling the reaction temperature, we could obtain monodisperse Pd nanoflowers with well-defined shapes and sizes. Based on the detected product morphology, crystallinity, and several control experiments, a novel non-classical mechanism based on both LaMer and DLVO theories was established. Specifically, Pd nanoclusters were produced at the initial stages of the reaction, followed by their fusion to form larger polycrystalline Pd nanoparticles. These polycrystalline Pd nanoparticles served as seeds for further Pd deposition and attachment of Pd nanoclusters to generate Pd nanoflowers. In this procedure, the control over the temperature enabled us to tune the ionic strength of the solution (control over the fraction of PdCl_4^{2-} and K^+ ions present in the solution), which affected the attachment and aggregation steps, leading to Pd nanoflowers with controlled sizes and morphologies. When these nanomaterials were employed as nanocatalysts for electrooxidation of ethanol, the 12 nm-Pd nanoflowers were the best catalyst in terms of both activity and peak potential.

1. Introduction

Palladium (Pd) nanomaterials have been intensely investigated over the last decades as a result of their applications in heterogeneous catalysis and electrocatalysis, such as hydrogenation and Suzuki reaction [1–3], hydrophosphorylation of alkenes [4], oxygen reduction reaction (ORR) [5], electrooxidation of alcohols [6,7], among others. In these applications, it has been demonstrated that the control over the Pd size and shape (cubes, spheres, rods, and octahedral) strongly affect their properties, enabling the utilization of size and shape control as an efficient strategy to maximize performances [8–10].

Among the Pd nanoparticle varieties, porous nanostructures (dendrites, flowers, spheres, tubes, etc) are attractive for catalytic and electrochemical applications due to their relatively high surface-to-volume ratios and potential exposure of more active surface facets as compared to their counterparts displaying smooth surfaces [11–17]. Although

several studies have previously described the synthesis of Pd-based porous nanostructures by reducing $\text{PdCl}_2(\text{aq})$ in the presence of a reducing agent (ascorbic acid, sodium borohydride, etc.) [14,15,18], their nucleation and growth mechanisms remain unexploited. Therefore, a deeper understanding on their formation is imperative to the development of a mechanistic framework to enable the rational design of Pd nanomaterials with well-controlled properties and desired performances for a target application.

Most of reported mechanistic investigations regarding the synthesis of metal nanoparticles have been explained by adopting classical nucleation and growth theories, which is based on the three-stage LaMer curve [19,20]: (i) production of atoms from the reduction of a metal precursor; (ii) nucleation; and (iii) growth. Although the LaMer theory was described considering several oversimplified premises and was tested in the past years, the traditional LaMer model can still be considered a suitable theory for reporting the relevant characteristics of

* Corresponding author.
E-mail address: agms@puc-rio.br (A.G.M. da Silva).

<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104397>

Received 26 April 2022; Received in revised form 10 August 2022; Accepted 5 September 2022

Available online 7 September 2022

2352-4928/© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.

liquid-phase nucleation systems, offering efficient strategies for producing metal nanomaterials displaying controllable sizes. On the other hand, it has been demonstrated that, in some scenarios, non-classical growth can also affect the shape and morphology of the final nanocrystal [19–21], opening up new possibilities for the synthesis of nanostructures with unique architectures. More specifically, due to the recent developments in transmission electron microscopy, secondary pathways such as oriented attachment, cold welding, and Ostwald ripening have been proposed as alternative routes to account for the growth of metal nanostructures [22–25]. For example, Yamauchi et al. reported a non-classical synthesis of mesoporous Pd nanoparticles with tunable porous constructions, leading to superior electrocatalytic activity attributed to the mass transport efficiency and open porous structures [26]. Even though the observed secondary nucleation and growth pathways have demonstrated promising characteristics, the number of true and controlled protocols is still scarce as it is missing systematic and fundamental studies of the mechanism determining the secondary nucleation and growth pathways.

Therefore, in this paper, we demonstrated that the reduction of $\text{PdCl}_{2(\text{aq})}^+$ by hydroquinone induces the formation of uniform Pd nanoflowers with controlled sizes in the 9–72 nm range in a single synthesis step by a non-classical growth mechanism based on LaMer and DLVO theories. Based on the product morphology, crystallinity, and several control experiments, we propose a novel mechanism for the formation of Pd nanoflowers, where the temperature and ionic strength modulation permits tight control over the resultant diameter and morphology of the obtained nanoparticles. We also employed the Pd nanoflowers for electrooxidation of ethanol [6,27], a reaction key to the operation of direct ethanol fuel cells. The 12 nm-Pd nanoflowers were demonstrated to be the optimal catalyst, as it showed the best performance than other Pd nanoflowers counterparts.

2. Experimental section

2.1. Materials and Instrumentation

Analytical grade chemicals potassium tetrachloropalladate trihydrate ($\text{K}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 98 %, Sigma-Aldrich), polyvinylpyrrolidone (PVP, Sigma-Aldrich, M.W. 55,000 g/mol), and hydroquinone ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, 99 %, Vetec) were used as received. All solutions were prepared using deionized water (18.2 M Ω cm). Transmission electron microscope (TEM) images were obtained with a HITACHI HT 7800 operated at 120 kV and a Tecnai FEI G20 and Jeol ARM microscope operated at 200 kV. The nanomaterials for TEM analysis (Tecnai FEI G20 and HITACHI HT 7800 microscope) were prepared by a drop-casting approach, in which the nanoparticles suspension diluted in water was deposited over a carbon-coated copper grid, followed by drying under ambient conditions. The nanomaterials for HRTEM analysis (Jeol ARM microscope) were prepared by making a suspension containing the nanoparticles in isopropanol, followed by their ultrasonic agitation and a drop spread on a TEM Cu grid covered with an amorphous holey lacey film. The instrument was operated in the scanning-transmission (STEM) and transmission (TEM) modes using both diffraction and phase contrast capabilities. The Pd atomic percentages were measured by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) using a Spectro Arcos equipment. The crystalline structure of the samples was performed by XRD using a Bruker D8 Discover diffractometer in a 2θ range of 30–90° with a step of 0.02° using Cu K α radiation, where the samples were dropped on a sapphire background-free support and allowed to dry before the analysis XRD. The UV-Vis spectra were obtained from aqueous suspensions containing nanostructures with an Agilent 8453 UV-Vis Spectrophotometer.

2.2. Synthesis of sized-controlled Pd nanoflowers NPs

In a typical procedure, 9.4 mL of a PVP aqueous solution (1 mg/mL)

was transferred to a 20 mL round-bottom flask and stirred for 10 min, followed by the addition of 170 μL of a 12 mM $\text{PdCl}_{2(\text{aq})}^+$ solution. After 2 min, 100 μL of 30 mM aqueous hydroquinone solution was added to this mixture. The control over the nanoparticle size was easily obtained by changing the reaction temperature. In this case, different reactions were performed at 20, 40, 60, 80, and 100 °C. In order to control and monitor the growth of the produced Pd nanoflowers NPs, the reaction was quenched at different time intervals: 15 s, 1 min, 5 min, 10 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 12 h, and 24 h (several parallel reactions were carried out). The reactions were quenched by adding 100 μL of 300 mM $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ solution to the reaction mixture and cooling to 0 °C in an ice water bath. The nanostructures were then isolated and washed three times with ethanol by successive rounds of centrifugation at 55,000 rpm and supernatant removal. After washing, the nanoparticles were then suspended in 10 mL of water.

2.3. Electrochemical Studies

Electrochemical experiments for ethanol oxidation reaction (EOR) were performed in a conventional three-electrode cell using a PGSTAT model 302 N potentiostat/galvanostat (Autolab) controlled by Nova 2.1 software. A 0.1 mol L^{−1} KOH solution was used as the electrolyte, the modified glassy carbon as the working electrode, a platinum wire as the counter electrode, and saturated Ag/AgCl as the reference electrode. On the previously polished working electrode, 7 μL of paint (mixed solution containing 80 mg of the material of interest, 10 mg of PVDF, 10 mg of super C carbon, 500 μL of acetone, and 300 μL of ethanol was dripped) and left for 24 h under stirring and room temperature) and 10 μL of 1 % Nafion. The electrocatalytic properties of the electrocatalysts were characterized through cyclic voltammograms that will be collected at a scanning rate of 5, 25, and 100 mV/s^{−1} in a solution of 0.1 mol L^{−1} of KOH and 1 mol L^{−1} of ethanol within the potential ranging from −0.8 to 0.4 V.

3. Results and discussion

Our investigations started with the synthesis of Pd nanoflowers by employing $\text{PdCl}_{2(\text{aq})}^+$ as the precursor, hydroquinone as the reducing agent, water as the solvent, and PVP as the stabilizing agent. We were interested in investigating how the reaction temperature affects the formation of Pd nanoflowers and their sizes. To this end, we employed 20, 40, 60, 80, and 100 °C as the reaction temperatures. Fig. 1 shows TEM images and histograms of particle size distributions for Pd nanoflowers obtained by this approach as a function of the temperature. In all cases, the Pd nanoparticles presented well-defined shapes and uniform sizes and their diameters and morphology were strongly dependent upon the reaction temperature (Fig. 1A–J). For instance, the size of the Pd nanoflowers decreased as the reaction temperature is increased, corresponding to 72 ± 3 , 43 ± 4 , 31 ± 3 , 12 ± 2 , and 9 ± 2 nm when the syntheses were carried out at 20 (Fig. 1, A and B), 40 (Fig. 1, C and D), 60 (Fig. 1, E and F), 80 (Fig. 1, G and H), and 100 °C (Fig. 1, I and J), respectively. Regarding their morphology, Pd nanoflowers comprised of aggregated Pd crystallites ca. 7–8 nm in size were obtained when the temperatures corresponded to 20, 40, and 60 °C (Fig. 1A–E). This is further supported by the ADF-STEM and HRTEM analyses for Pd nanoflowers obtained at 40, 60, and 80 °C (Fig. 2). The formation of the nanoflowers is clearly evident from that fact that several small voids and Pd spherical islands 7–8 nm in size were observed at the nanoparticle surface. Phase-contrast HRTEM results showed that the individual Pd nanoflowers at the surface were polycrystalline. The presence of lattice fringes corresponding to the {111} lattice spacing of fcc Pd (Fig. 2G–I) could be observed in the region indicated by dashed square in the HRTEM image (Fig. 2D–F). On the other hand, the Pd nanostructures obtained at 80 and 100 °C were comprised of multiple aggregated nanocrystals, in which the number of aggregated nanocrystals, and thus outer diameters, decreased with the increase in the temperature. XRD

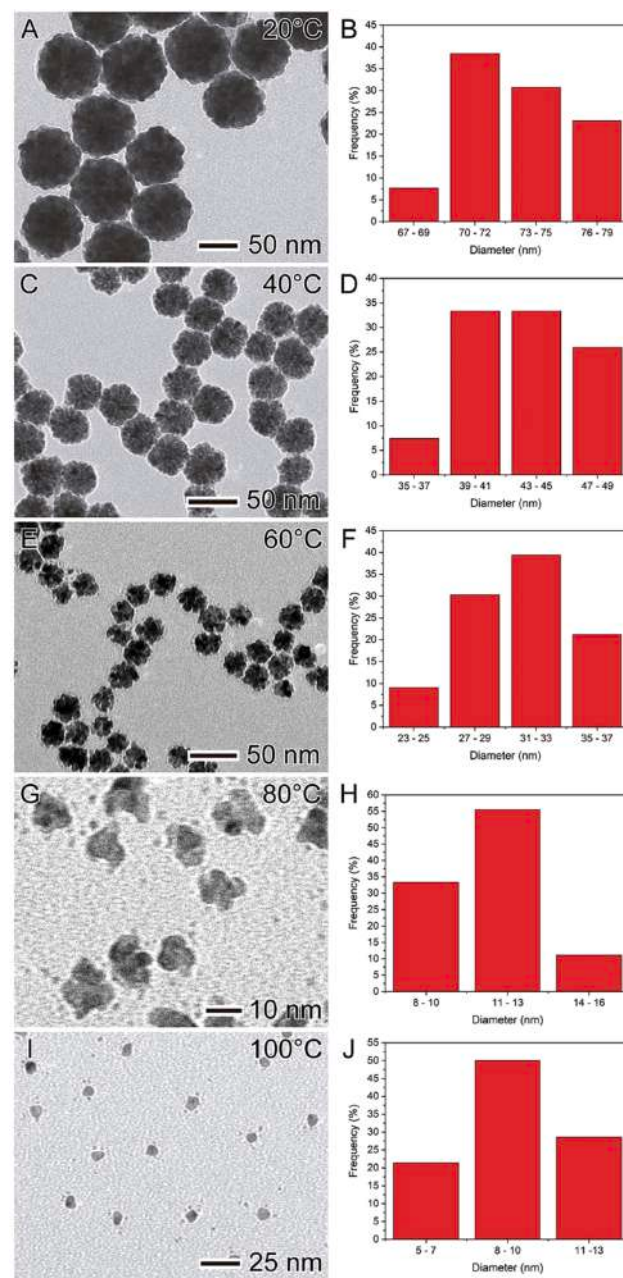


Fig. 1. (A, C, E, G, and I) TEM images and (B, D, F, H, and J) histograms of particle size distributions for Pd nanoflowers displaying controlled sizes obtained by reduction of PdCl_2 using hydroquinone (reducing agent) as a function of the reaction temperature: 20 °C (A-B), 40 °C (C-D), 60 °C (E-F), 80 °C (G-H), and 100 °C (I-J).

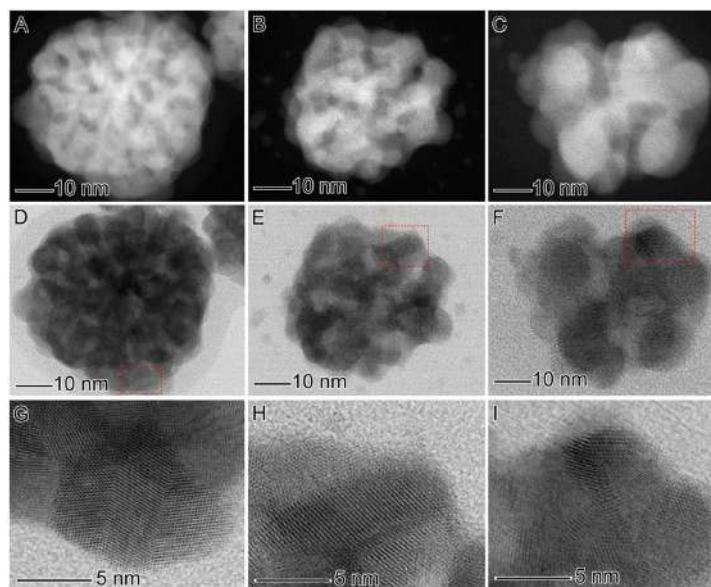


Fig. 2. (A–C) ADF-STEM and (D–I) HRTEM images of Pd nanoflowers obtained at 40 °C (A, D, and G), 60 °C (B, E, and H), and 80 °C (C, F, and I).

results also support the formation of Pd NPs displaying controllable sizes. The XRD patterns for all Pd nanoflowers (Fig. S1) presented diffraction lines corresponding to the (111), (200), (220), (311), and (222) crystal planes of Pd, which are consistent with the JCPDS Card no. 05-0681. Also, it can be observed that the main peaks assigned to Pd become broader with the increase in temperature, indicating that the size of the crystallites decreased as a function of the temperature, in agreement with TEM and HRTEM images.

To gain further insights into the differences in growth mechanisms of the Pd nanostructures as a function of the temperature, we have performed control experiments by stopping the reactions at different time intervals following the addition of $\text{PdCl}_2^{\text{aq}}$ precursor to the reaction mixture during the synthesis performed at 20 and 100 °C. This was achieved by quenching the reducing power of hydroquinone by quickly adding HCl to the reaction mixture [28]. Prior to the addition of HCl, hydroquinone forms a univalent species in the solution ($\text{HQ}_{(\text{aq})}^{\cdot-}$), which has a reduction rate that is more than 10^4 times faster than its protonated form (H_2Q) [28,29]. Therefore, by adding small amounts of HCl into the system, the reaction will shift toward the right side, according to the following reaction:



This strategy allowed us to monitor the product formation and shape evolution as a function of time as described in Fig. 3 and Fig. S2 (synthesis employing 20 and 100 °C as the reaction temperature, respectively).

Fig. 3 displays the morphology evolution by stopping the reaction after 1 h (Fig. 3 A), 2 h (Fig. 3B), 4 h (Fig. 3 C), 6 h (Fig. 3D), 12 h (Fig. 3E), and 24 h (Fig. 3 F), respectively, following the addition of hydroquinone to the reaction mixture employing 20 °C as the reaction temperature. Firstly, Pd nanoclusters ca. 7–8 nm in size each (comprised of several ultra-small nanoparticles 1–2 nm in size) were produced after 1 h of reaction (no Pd particles could be isolated before 1 h even after centrifugation at 55,000 rpm). As the reaction proceeded to $t = 2$ h

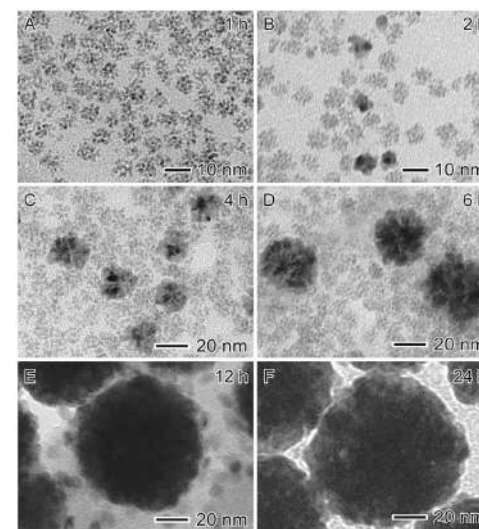


Fig. 3. (A–F) TEM images for Pd nanoflowers obtained at 20 °C as a function of the Pd growth time: 1 h (A), 2 h (B), 4 h (C), 6 h (D), 12 h (E), and 24 h (F). Firstly, Pd nanoclusters were produced after 1 h of reaction (A). As the reaction proceeded to $t = 2$ h (B), Pd nanoparticles appeared (formed from the fusion of these Pd nanoclusters), which then served as seeds for (i) the additional attachment of Pd nanoclusters and (ii) heterogeneous nucleation of Pd (newly formed Pd atoms from the $\text{PdCl}_2^{\text{aq}}$ reduction) leading to the formation of the larger nanoflowers (C–F).

(Fig. 3B), Pd nanoparticles appeared (formed from the fusion of these Pd nanoclusters), which then served as seeds for (i) the additional attachment of Pd nanoclusters and (ii) heterogeneous nucleation of Pd (newly formed Pd atoms from the $\text{PdCl}_2^{\text{aq}}$ reduction) leading to the formation of the larger nanoflowers (Fig. 3C), which increased in size up to 24 h of reaction (Fig. 3C–F). No further increase in size was detected after 24 h.

Interestingly, a different morphological evolution behavior was observed by stopping the reaction at different reaction times during the synthesis carried out at 100 °C (Fig. S2A–D). Here, the formation of Pd nanoclusters could be observed after only 15 s following the addition of hydroquinone to the reaction mixture (Fig. S2A). After 1 min, the presence of Pd multiple aggregated nanoparticles (Pd nanoparticles comprised of several Pd nanoclusters 2 nm in size adhered at their surface) were detected (Fig. S2B), indicating that all preformed Pd nanoclusters were consumed by a fusion process after 1 min of reaction. In this case, no further attachment/aggregation processes took place, and the morphology remained unchanged even after 24 h (Fig. S2C and D). Fig. 4A–D show TEM and HAADF-STEM images for the Pd nanoclusters (Fig. 4A and B) and Pd multiple aggregated nanoparticles (Fig. 4C and D). While the Pd nanoclusters are formed by the ensemble of ultra-small Pd particles (< 2 nm each), Pd multiple aggregated nanoparticles are polycrystalline and formed by Pd nanoparticles ca. 8 nm in size with several Pd satellites (1–2 nm) adhered at their surface.

The UV–VIS extinction properties of Pd nanomaterials obtained at different growth times and temperatures (Fig. S3) are in agreement with a formation of a Pd nanoflowers. It can be observed that a strong signal at 246 nm appeared for all Pd nanoflowers after 15 s. Its signal intensity increased as function of time and can be associated with the increased Pd nucleation growth with time [19]. Interestingly, a band at 287 nm can also be observed in all spectra. This signal is often related to the presence of free Pd clusters in suspension, which suggests that Pd growth may take place by cluster attachment at the surface of preformed Pd NPs [19]. Also, the UV-Vis spectra indicated that at 100 °C all $\text{PdCl}_2^{\text{aq}}$ precursor rapidly reduced in the first minutes of the reaction, while, at 20 °C, less than no significant % of the $\text{PdCl}_2^{\text{aq}}$ precursor was reduced to Pd after 30 min of reaction, in which the rate of Pd consumption was strongly dependent on the reaction temperature.

In this context, to gain further evidence into the formation mechanism of Pd nanoflowers with controllable sizes as function of the temperature, we investigated the role played by PVP during the formation of the Pd nanoflowers. To this end, we performed a series of experiments

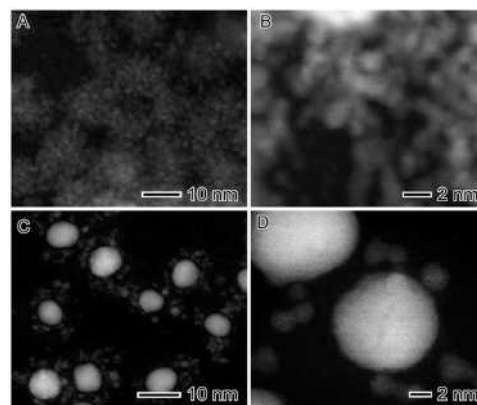


Fig. 4. (A–D) HAADF-STEM images detailing the early stages on the synthesis of Pd nanoflowers at 100 °C. Pd nanoclusters (A and B) fuse together to Pd multiple aggregated nanoparticles ca. 8 nm in size containing several Pd satellites (1–2 nm) adhered at their surface (C and D).

regarding their synthesis under the same experimental conditions as those describe in Fig. 1 by modifying the amount of PVP added into the reaction mixture or by removing hydroquinone as the reducing agent. Without hydroquinone, no $\text{PdCl}_2^{\text{aq}}$ precursor reduction could be detected even at 100 °C as the reaction temperature. Interestingly, Pd nanoflowers still were formed in the absence of PVP (Fig. S4A), indicating that hydroquinone plays a key role towards the formation of Pd nanoflowers. Specifically, nanostructures ca. 120 nm in diameter were obtained. Our results indicated that the size of Pd nanoflowers could be also controlled by the amount of PVP added into the reaction. More specifically, Pd nanoflowers ca. 60 ± 5 , 39 ± 4 , 33 ± 4 , 29 ± 3 , and 25 ± 2 nm were obtained when the amount of PVP ranged from 5 to 100 mg (Fig. S4B–F). However, PVP could not prevent at all the observed attachment of Pd nanoclusters to the formed Pd seeds. Increasing the amount of PVP to 400 mg, no additional decrease in Pd particle size could be detected, which might be related to the ineffective stabilization by PVP. It has been reported that PVP is less effective as a stabilizing agent in polar solvents (water, DMF, etc) [30,31].

We believe that this unique growth regime can be explained by combining elements of the classical nucleation theory (LaMer theory) and DLVO theory over the full temperature range (20–100 °C), all reactions initially gave rise to 2 nm nanoclusters building blocks, with formation mechanism fitting well within the classical nucleation theory. After this step, what primarily differentiates the product is the degree to which these 2 nm nanoclusters have aggregated. Our understanding of nanoparticle aggregation theory is based on DLVO theory [32], which states that the distance-dependent potential energy (V_T) between colloidal particles is simply defined a short range attractive van der Waals potential (V_A) and a long range repulsive electrostatic potential (V_R):

$$V_{\text{total}} = V_A + V_R \quad (2)$$

where

$$V_R = -\frac{AR}{12D} + 2\pi\epsilon\epsilon_0 R\psi^2 e^{-\kappa D} \quad (3)$$

where

$$\kappa = \left[\sum_i \frac{z_i^2 q^2 c_i}{k_B T} \right]^{1/2} \quad (4)$$

In the above formulations, A is the Hamaker constant, R is the radius of the particles, ϵ_0 is the permittivity of vacuum, ϵ is the dielectric constant of the solvent, ψ is the Stern potential, k is the Debye constant, z_i is the charge number of the ionic species, i is the elementary charge, c_i is the concentration of ion i (co- or counter-ions) at $x = \infty$ (in the bulk solution), k_B is the Boltzmann constant, and T is the temperature of the system. Intuitively, one may initially think that carrying out a reaction at higher temperatures, (endowing the particles with higher kinetic energies) would be more likely to overcome this aggregation barrier and coagulate. However, this was precisely the opposite to our observation.

To account for this formation behavior, we carefully analyzed all the key DLVO-defining reactions parameters. The data in Fig. S5 shows that at 100 °C all $\text{PdCl}_2^{\text{aq}}$ precursor is reduced in the first minute of the reaction. On the other hand, at 20 °C, less than 20% of the $\text{PdCl}_2^{\text{aq}}$ precursor was reduced to Pd after 1 h. For all temperatures investigated, the rate of Pd consumption was strongly dependent on the reaction temperature (Fig. S5A), and all reactions could be described by a first-order rate law (Fig. S5B). The calculated rate constants (k) indicated that the reaction performed at 100 °C took place 856 times faster than the reaction at 20 °C. Therefore, when the reaction is carried out at lower temperatures, the 2 nm Pd nanoclusters are exposed to relatively high ionic strengths ($\text{PdCl}_2^{\text{aq}}$ and K^+ ions) throughout the reaction. Aggregation of colloids is highly sensitive to the ionic strength (defined by both the valency and concentration of ions present in the system) [33,34],

where only slight increases to the ion-concentration can give rise to aggregation. Therefore, when reactions are carried out at lower temperatures, the 2 nm Pd clusters are exposed to higher concentrations of the Pd-salt (PdCl_4^{2-} and K^+ ions), which effectively decreases the repulsion potential and assists in aggregate formation. At higher temperatures, the Pd-salt precursor is rapidly exhausted, and the ionic-strength is low enough such that the Pd clusters remain stable in solution. The other key parameters (e.g., dielectric constant, stern potential, and Hamaker constant) can be assumed constant throughout the reaction. In order to confirm this hypothesis, we performed control experiments employing 100°C as the reaction temperature under the same conditions as those describe in Fig. 1 by adding different volumes of a 12 mM KCl solution to the reaction mixture in order to modulate the ionic strength. The results are shown in Fig. S6. Without the addition of KCl, Pd multiple aggregated nanoparticles were formed as described in Fig. 1 A–J. Interestingly, it was found that the size of Pd nanoflowers could be controlled by the volume of a 12 mM KCl solution added into the reaction mixture. In this case, Pd nanoflowers ca. 13 ± 3 , 23 ± 4 , 33 ± 4 , 39 ± 5 nm were obtained when the volume of a 12 mM KCl solution ranged from 20 to 200 μl (Fig. S6A–C), in agreement with the proposed mechanism in which increase ionic strengths favor more aggregation of pre-formed Pd clusters and thus lead to larger outer diameters.

Based on the observations of product morphology, crystallinity, and control experiments we propose a mechanism for Pd nanoflower formation as depicted in Scheme 1. In the first step of this reported approach, the PdCl_4^{2-} reduction leads to the formation of Pd nanoclusters formed by the ensemble of ultrasmall Pd particles < 2 nm each. At 20°C , the relatively high ionic strength present causes some of these Pd nanoclusters to aggregate together to form Pd nanoparticles, which then serve as seeds for the further attachment of Pd nanoclusters. Then, with increasing time, pre-formed Pd nanoclusters attach to the Pd seeds together with the Pd atomic addition from the continuous supply of Pd atoms generated from the slow PdCl_4^{2-} reduction, leading to the formation of 62 nm-Pd nanoflowers. On the other hand, at 100°C , all the PdCl_4^{2-} is reduced to generate Pd nanoclusters in the first minute of the reaction and then are rapidly fused to form multiple aggregated nanoparticles decorated with Pd satellites. In this case, these structures remain relatively stable due to the relatively low ionic strength of the reaction solution.

Finally, we turned our attention to the evaluation of Pd nanoflowers as nanocatalysts towards the electrooxidation of ethanol as model reaction, since Pd is a favored catalyst for this system [6,35]. All Pd nanoflowers were loaded on carbon at ≈ 2 wt% as determined by ICP-OES, and further compared with a commercial 10 wt% Pd/C catalyst. The typical shape of the cyclic voltammograms for Pd nanoflowers can be seen in Fig. 5. Fig. S7A shows the cyclic voltammetry curve for Pd

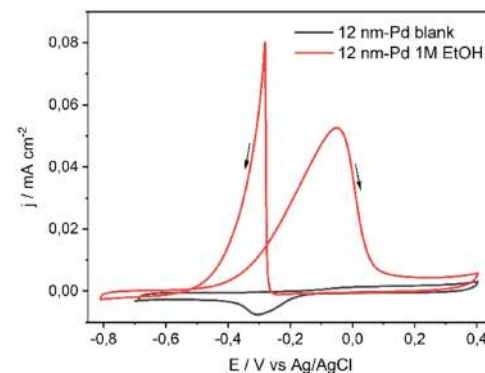
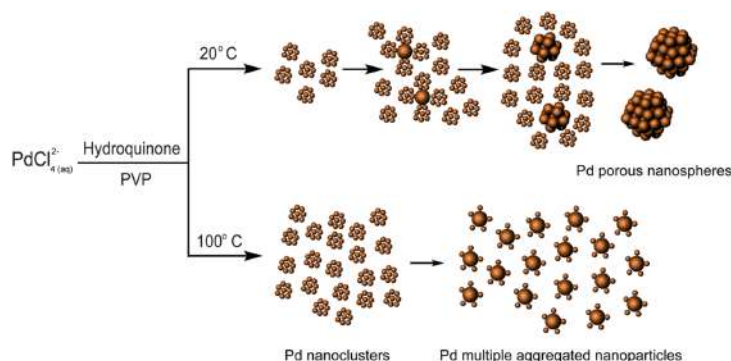


Fig. 5. (A) Cyclic voltammograms for 12 nm-Pd nanoflowers in 0.1 mol L^{-1} KOH solution and 0.1 mol L^{-1} KOH solution containing 1.0 mol L^{-1} EtOH at scan rates of 25 mV s^{-1} .

nanoflowers displaying different sizes- modified glassy carbon electrode in 0.1 mol L^{-1} KOH solution without alcohol saturated with N_2 at the scan rate of 25 mV s^{-1} . All samples showed characteristic features close to those of a Pd electrode, thus confirming the presence of Pd in the zero-oxidation state. The electrochemical surface area was determined with the background line according to the literature [36], corresponding to 2.05, 6.02, 9.95, 4.01, and 6.9 cm^2 for the Pd nanoflowers having 72 ± 3 , 43 ± 4 , 31 ± 3 , 12 ± 2 , and 9 ± 2 nm, respectively. The commercial Pd/C sample led to an electrochemical surface area corresponding to 65.5 cm^2 . The results indicated that the oxidation process occurred between -0.4 and 0.4 V (Right peaks obtained by forward scan). Fig. S7B–D presents the CVs for the EOR catalyzed by Pd nanoflowers in the presence of ethanol and KOH solution (ethanol 1 mol L^{-1} in KOH 0.1 mol L^{-1}) as the electrolyte in different scan rates (5 mV s^{-1} (Fig. S7B), 25 mV s^{-1} (Fig. S7C), and 100 mV s^{-1} (Fig. S7D)). Interestingly, all Pd nanoflowers presented similar profiles towards the electrooxidation of ethanol. By varying the sweeping rate, it was observed that all samples led to an increase in current density (j), and the most intense activity was observed for 12 nm-Pd nanoflowers. Also, the potential where the reaction starts (E_{onset}) also shifted with the decrease of the Pd particle sizes (more positive for the largest sizes). The results reported here indicate an interesting correlation between the catalytic performances of the Pd nanoflowers towards EOR and their sizes. In this case, Fig. 6 A displays volcano plots of EOR current density (j) as a



Scheme 1. Proposed formation mechanism for Pd nanoflowers based on a non-classical growth, in which small Pd nanoclusters are produced in a first step. At 20°C , the relatively high ionic strength causes the fusion of some of these Pd nanoclusters to form Pd nanoparticles, which then serve as seeds for the further attachment of Pd nanoclusters, leading the formation of Pd nanoflowers. At 100°C , all Pd nanoclusters are converted to multiple aggregated nanoparticles in the first minutes of the reaction and the observed Pd satellites prevent their further aggregation due to the relatively low ionic strength of the reaction solution.

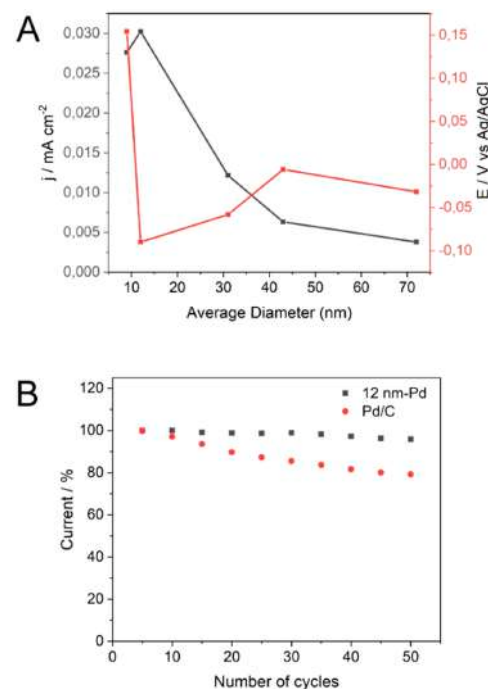


Fig. 6. (A) Volcano plot of current and potential as a function of Pd nanoflowers particle sizes at scan rates of 5 mV s^{-1} . (B) Stability tests for 12 nm-Pd nanoflowers and commercial Pd catalyst.

function of the Pd sizes, in which the 12 nm-Pd nanoflowers/C sample afforded the optimal performance. To demonstrate the high catalytic activities of Pd nanoflowers/C and the advantage of their utilization as nanocatalysts for EOR, we compared their performance with those from a commercial Pd/C catalyst, as shown in Fig. S7. It can be observed that all Pd nanoflowers/C display significantly higher current density than the commercial Pd/C. Also, although Pd in different shapes and sizes as well as supported on different supports can also catalyze this transformation, the 12-nm Pd nanoflower/C described in this paper displayed comparable or improved catalytic performances relative to other systems containing Pd NPs described in the literature as depicted in Table S1. For instance, the 12-nm Pd nanoflower/C displayed significantly higher current density than (0.05 mA cm^{-2}) relative to commercial Pd/C catalysts (0.03 mA cm^{-2}) under lower metal loadings (2 wt% and 10 wt% for Pd nanoflowers and commercial Pd/C, respectively). Moreover, the 12-nm Pd nanoflower/C catalysts displayed comparable activities or higher relative to Pd NPs supported on phosphorus-doped carbon [37], Co-Pd/Sn NPs deposited on reduced graphene [38], and Pd-Ru NPs supported on carbon nanofibers [39], under similar conditions as shown in Table S1. We also investigated the catalytic stability for the 12 nm-Pd nanoflowers, which showed higher activity toward EOR as shown in Fig. 6B. Interestingly, only 5 % of loss in the activity was detected for 12 nm-Pd nanoflowers after 50 catalytic cycles, while the commercial Pd/C showed a loss of catalytic activity over 20 % under the same conditions, showing that these materials may represent promising candidates for ethanol fuel cell applications.

4. Conclusion

In summary, we have reported a facile one-step route to produce sized-controlled Pd nanoflowers involving the reduction of $\text{PdCl}_2^{\text{aq}}$ precursor by hydroquinone. The obtained Pd nanoflowers presented well-defined shapes and uniform sizes. We found that the presence of hydroquinone induced the formation of Pd nanoflowers by a new mechanism that combines elements of the classical nucleation (LaMer theory) and DLVO theory. The control over the nanoflower sizes was easily obtained only by changing the reaction temperature and subsequently, the ionic strength, which could be explained due to the differences in the $\text{PdCl}_2^{\text{aq}}$ reduction rates. In this case, when the ionic strength in the solution was high, Pd nanoclusters formed in the first step of the reaction are converted to Pd seeds through a fusion process, that serve as templates for the formation of larger nanoflowers by the attachment of remained Pd nanoaggregates in the suspension together with Pd atomic addition from the continuous supply of Pd atoms generated from the slow $\text{PdCl}_2^{\text{aq}}$ reduction. At lower ionic strengths (higher temperatures), the Pd nanoclusters fuse to form multiple aggregated nanoparticles decorated with Pd satellites, which become relatively stable against aggregation. When these nanomaterials were tested toward EOR, the 12 nm-Pd nanoflowers out performed their counterparts. We believe that the results presented here may inspire investigations on novel strategies for the synthesis of metal nanoparticles with unconventional shapes and potentially improved catalytic properties.

CRediT authorship contribution statement

Scarlett L. S. Lima: synthesis of Pd porous nanospheres, Formal analysis, Writing – original draft. **Vitor M. Miguel:** performed catalytic experiments. **Taissa F. Rosado:** Synthesis of Pd NPs and TEM interpretation. **Marcos V. Petri:** Funding acquisition, Writing – original draft, Writing – review & editing, Resources, Supervision. **Jules Gardener:** performed TEM, HRTEM and HAADF-STEM analysis. **Roberto Avillez:** performed XRD analysis, XRD interpretation, Writing – review & editing. **Thenner S. Rodrigues:** Formal analysis, Funding acquisition, Writing – original draft. **Susana I. Córdoba de Torresi:** Funding acquisition, Writing – review & editing. **Guillermo Solorzano:** performed ADF-STEM, STEM and HR-STEM, interpretation, Writing – review & editing. **Anderson G. M. da Silva:** Project administration, Supervision, Funding acquisition, Writing – review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data Availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

This work was supported by the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro – (FAPERJ, Grant no. E-26/201.315/2021) and São Paulo Research Foundation (FAPESP) (Grants # 2015/26308-7, #2019/15885-4 and #2021/00675-4). S.L.S.de L., M.V.P. and T.F.R. thank CNPq for their graduate fellowships.

Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at doi:10.1016/j.mtcomm.2022.104397.

References

- [1] A. Suzuki, Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, 1995–1998, *J. Organomet. Chem.* 576 (1999) 147–168.
- [2] K. Hong, M. Sajjadi, J.M. Suh, K. Zhang, M. Nasrollahzadeh, H.W. Jang, R. S. Varma, M. Shokouhimehr, Palladium nanoparticles on assorted nanostructured supports: applications for Suzuki, Heck, and Sonogashira C_{ross}-coupling Reactions, *ACS Appl. Nano Mater.* 3 (2020) 2070–2103.
- [3] R.M. Mironenko, O.B. Belskaya, V.A. Likholobov, Approaches to the synthesis of Pd/C catalysts with controllable activity and selectivity in hydrogenation reactions, *Catal. Today* 357 (2020) 152–165.
- [4] T. Chen, C.-Q. Zhao, L.-B. Han, Hydrophosphorylation of alkynes catalyzed by palladium: generality and mechanism, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 3139–3155.
- [5] T. Wang, A. Chutia, D.J.L. Brett, P.R. Shearing, G. He, G. Chai, L.P. Parkin, Palladium alloys used as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *Energy Environ. Sci.* 14 (2021) 2639–2669.
- [6] S. Mohanapriya, D. Gopi, Electro-oxidation of alcohols – recent advancements in synthesis and applications of palladium core-shell nanostructured model catalysts, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 148 (2021), 111211.
- [7] S. Han, C. He, Q. Yun, M. Li, W. Chen, W. Cao, Q. Lu, Pd-based intermetallic nanocrystals: from precise synthesis to electrocatalytic applications in fuel cells, *Coord. Chem. Rev.* 445 (2021), 214085.
- [8] W. Guo, B. Guo, H. Chen, C. Liu, L. Wu, Facet-engineering palladium nanocrystals for remarkable photocatalytic dechlorination of polychlorinated biphenyls, *Catal. Sci. Technol.* 12 (2022) 192–200.
- [9] S. Dekura, H. Kobayashi, K. Kusada, H. Kitagawa, Hydrogen in palladium and storage properties of related nanomaterials: size, shape, alloying, and metal-organic framework coating effects, *ChemPhysChem* 20 (2019) 1158–1176.
- [10] A. Kumar, M.M. Mohammadi, M.T. Swihart, Synthesis, growth mechanisms, and applications of palladium-based nanowires and other one-dimensional nanostructures, *Nanoscale* 11 (2019) 19058–19085.
- [11] S. Mourdikoudis, V. Montes-García, S. Rodal-Cedeira, N. Winckelmans, I. Pérez-Juste, H. Wu, S. Bals, J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, Highly porous palladium nanodendrites: wet-chemical synthesis, electron tomography and catalytic activity, *Dalton Trans.* 48 (2019) 3758–3767.
- [12] Z. Yin, H. Zheng, D. Ma, X. Bao, Porous palladium nanoflowers that have enhanced methanol electro-oxidation activity, *J. Phys. Chem. C* 113 (2008) 1001–1005.
- [13] T.-J. Wang, F.-M. Li, H. Huang, S.-W. Yin, P. Chen, P.-J. Jin, Y. Chen, Porous Pd-PdO nanotubes for methanol electrooxidation, *Adv. Funct. Mater.* 30 (2020) 2000534.
- [14] K. Qi, Q. Wang, W. Zheng, W. Zhang, X. Cui, Porous single-crystalline palladium nanoflowers with enriched {100} facets for highly enhanced ethanol oxidation, *Nanoscale* 6 (2014) 15090–15097.
- [15] W. Hong, Y. Fang, J. Wang, E. Wang, One-step and rapid synthesis of porous Pd nanoparticles with superior catalytic activity toward ethanol/formic acid electrooxidation, *J. Power Sources* 248 (2014) 553–559.
- [16] C. Zhu, D. Du, A. Eychmüller, Y. Lin, Engineering ordered and nonordered porous noble metal nanostructures: synthesis, assembly, and their applications in electrochemistry, *Chem. Rev.* 115 (2015) 8896–8943.
- [17] J.L. Florio, M.L. Gothe, E.C. Kohlrusch, M.L. Zardo, A.A. Tanaka, R.B. de Lima, A. G. da Silva, M.A. Garcia, P. Vidinha, G. Machado, Nanoengineering of catalysts for enhanced hydrogen production, *Hydrogen* 3 (2022) 218–254.
- [18] G. Fu, W. Han, L. Yao, J. Lin, S. Wei, Y. Chen, Y. Tang, Y. Zhou, T. Lu, X. Xia, One-step synthesis and catalytic properties of porous palladium nanospheres, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 17604–17611.
- [19] H. You, J. Fang, Particle-mediated nucleation and growth of solution-synthesized metal nanocrystals: a new story beyond the LaMer curve, *Nano Today* 11 (2016) 145–167.
- [20] C.B. Whitehead, S. Özkar, R.G. Finke, LaMer's 1950 model of particle formation: a review and critical analysis of its classical nucleation and fluctuation theory basis, of competing models and mechanisms for phase-changes and particle formation, and then of its application to silver halide, semiconductor, metal, and metal-oxide nanoparticles, *Mater. Adv.* 2 (2021) 186–235.
- [21] H. Ataee-Esfahani, S.E. Skrabalak, Attachment-based growth: building architecturally defined metal nanocolloids particle by particle, *RSC Adv.* 5 (2015) 47718–47727.
- [22] S.E.H. Murph, C.J. Murphy, A. Leach, K. Gall, A. Possible, Oriented attachment growth mechanism for silver nanowire formation, *Cryst. Growth Des.* 15 (2015) 1968–1974.
- [23] D.K. Pattadar, F.P. Zamborini, Effect of size, coverage, and dispersity on the potential-controlled ostwald ripening of metal nanoparticles, *Langmuir* 35 (2019) 16416–16426.
- [24] C.C. Yec, H.C. Zeng, Synthesis of complex nanomaterials via Ostwald ripening, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 4843–4851.
- [25] Y. Lu, J.Y. Huang, C. Wang, S. Sun, J. Lou, Cold welding of ultrathin gold nanowires, *Nat. Nanotechnol.* 5 (2010) 218–224.
- [26] C. Li, T. Sato, Y. Yamauchi, Size-controlled synthesis of mesoporous palladium nanoparticles as highly active and stable electrocatalysts, *Chem. Commun.* 50 (2014) 11753–11756.
- [27] L. Wang, A. Lavacchi, M. Bevilacqua, M. Bellini, P. Fornasiero, J. Filippi, M. Innocenti, A. Marchionni, H.A. Miller, F. Vizza, Energy efficiency of alkaline direct ethanol fuel cells employing nanostructured palladium electrocatalysts, *ChemCatChem* 7 (2015) 2214–2221.
- [28] J. Xu, A.R. Wilson, A.R. Rathmell, J. Howe, M. Chi, B.J. Wiley, Synthesis and catalytic properties of Au-Pd nanoflowers, *ACS Nano* 5 (2011) 6119–6127.
- [29] A. Sirajuddin, A.A.J. Mechler, A. Torriero, C.-Y. Nafady, A.M. Lee, A.P. Bond, S. K. O'Mullane, Bhargava, The formation of gold nanoparticles using hydroquinone as a reducing agent through a localized pH change upon addition of NaOH to a solution of HAuCl₄, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 370 (2010) 35–41.
- [30] T.D. Ewers, A.K. Sra, B.C. Norris, R.E. Cable, C.-H. Cheng, D.F. Shantz, R.E. Schaak, Spontaneous hierarchical assembly of rhodium nanoparticles into spherical aggregates and superlattices, *Chem. Mater.* 17 (2005) 514–520.
- [31] I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzán, Formation of PVP-protected metal nanoparticles in DMF, *Langmuir* 18 (2002) 2888–2894.
- [32] J. Polte, Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective, *CrystEngComm* 17 (2015) 6809–6830.
- [33] E.J.E. Stuart, N.V. Rees, J.T. Cullen, R.G. Compton, Direct electrochemical detection and sizing of silver nanoparticles in seawater media, *Nanoscale* 5 (2013) 174–177.
- [34] N.D. Burrows, C.R.H. Hale, R.L. Penn, Effect of ionic strength on the kinetics of crystal growth by oriented aggregation, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 4787–4797.
- [35] C. Bianchini, P.K. Shen, Palladium-based electrocatalysts for alcohol oxidation in half cells and in direct alcohol fuel cells, *Chem. Rev.* 109 (2009) 4183–4206.
- [36] C. Xu, P.K. Shen, Novel Pt/CeO₂/C catalysts for electrooxidation of alcohols in alkaline media, *Chem. Commun.* (2004) 2238–2239.
- [37] J.C.M. Silva, I.C. de Freitas, A.O. Neto, E. v Spinacé, V.A. Ribeiro, Palladium nanoparticles supported on phosphorus-doped carbon for ethanol electro-oxidation in alkaline media, *Ionics* 24 (2018) 1111–1119.
- [38] S.M. Subramani, K. Gantigah, Deposition of cobalt nanoparticles on reduced graphene oxide and the electrocatalytic activity for methanol and ethanol oxidation, *Mater. Res. Express* 6 (2019), 124001.
- [39] L.L. Sikeyi, T. Matthews, A.S. Adekunle, N.W. Maxakato, Electro-oxidation of ethanol and methanol on Pd/C, Pd/CNFs and Pd-Ru/CNFs nanocatalysts in alkaline direct alcohol fuel cell, *Electroanalysis* 32 (2020) 2681–2692.

Article

MnO₂-Ir Nanowires: Combining Ultrasmall Nanoparticle Sizes, O-Vacancies, and Low Noble-Metal Loading with Improved Activities towards the Oxygen Reduction Reaction

Scarlett L. S. de Lima ¹, Felipe S. Pereira ², Roberto B. de Lima ², Isabel C. de Freitas ³, Julio Spadotto ⁴, Brian J. Connolly ⁴, Jade Barreto ⁵, Fernando Stavale ⁵, Hector A. Vitorino ⁶, Humberto V. Fajardo ⁷, Auro A. Tanaka ^{2,*}, Marco A. S. Garcia ^{2,*} and Anderson G. M. da Silva ^{1,*}

- ¹ Departamento de Engenharia Química e de Materiais-DEQM, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rua Marquês de São Vicente, 225 Gávea, Rio de Janeiro 22453-900, RJ, Brazil
 - ² Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnologias, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), Av. dos Portugueses, 1966 Vila Bacanga, São Luís 65080-805, MA, Brazil
 - ³ Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, São Paulo 05508-000, SP, Brazil
 - ⁴ Department of Materials, Henry Royce Institute, University of Manchester, Manchester M13 9PL, UK
 - ⁵ Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro 22290-180, RJ, Brazil
 - ⁶ South American Center for Education and Research in Public Health, Universidad Norbert Wiener, Lima 15108, Peru
 - ⁷ Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Morro do Cruzeiro, Ouro Preto 35400-000, MG, Brazil
- * Correspondence: marco.suller@ufma.br (M.A.S.G.); agms@puc-rio.br (A.G.M.d.S.)



Citation: de Lima, S.L.S.; Pereira, F.S.;

de Lima, R.B.; de Freitas, I.C.; Spadotto, J.; Connolly, B.J.; Barreto, J.; Stavale, F.; Vitorino, H.A.; Fajardo, H.V.; et al. MnO₂-Ir Nanowires: Combining Ultrasmall Nanoparticle Sizes, O-Vacancies, and Low Noble-Metal Loading with Improved Activities towards the Oxygen Reduction Reaction. *Nanomaterials* **2022**, *12*, 3039. <https://doi.org/10.3390/nano12173039>

Academic Editor: Shiqi Zhou

Received: 17 July 2022

Accepted: 16 August 2022

Published: 1 September 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: Although clean energy generation utilizing the Oxygen Reduction Reaction (ORR) can be considered a promising strategy, this approach remains challenging by the dependence on high loadings of noble metals, mainly Platinum (Pt). Therefore, efforts have been directed to develop new and efficient electrocatalysts that could decrease the Pt content (e.g., by nanotechnology tools or alloying) or replace them completely in these systems. The present investigation shows that high catalytic activity can be reached towards the ORR by employing 1.8 ± 0.7 nm Ir nanoparticles (NPs) deposited onto MnO₂ nanowires surface under low Ir loadings (1.2 wt.%). Interestingly, we observed that the MnO₂-Ir nanohybrid presented high catalytic activity for the ORR close to commercial Pt/C (20.0 wt.% of Pt), indicating that it could obtain efficient performance using a simple synthetic procedure. The MnO₂-Ir electrocatalyst also showed improved stability relative to commercial Pt/C, in which only a slight activity loss was observed after 50 reaction cycles. Considering our findings, the superior performance delivered by the MnO₂-Ir nanohybrid may be related to (i) the significant concentration of reduced Mn³⁺ species, leading to increased concentration of oxygen vacancies at its surface; (ii) the presence of strong metal-support interactions (SMSI), in which the electronic effect between MnO_x and Ir may enhance the ORR process; and (iii) the unique structure comprised by Ir ultrasmall sizes at the nanowire surface that enable the exposure of high energy surface/facets, high surface-to-volume ratios, and their uniform dispersion.

Keywords: manganese dioxide; nanowires; iridium; ORR; low metal loading

1. Introduction

The increasing energy demand, reinforcement of actions for the global warming struggle, rising energy prices due to population growth, and daily power consumption are worrisome [1,2]. Moreover, the depletion of fossil fuel reserves to meet energy requirements is in the spotlight due to energy security worries and political issues [3]. Thus, much effort is currently being dedicated globally to developing cleaner and renewable energy technologies [4,5]. In this scenario, fuel cells, in which ORR is the reaction occurring at the

cathode, are considered clean and renewable electrical energy generators with potential for future applications [3,6].

In general, ORR mainly occurs through two pathways, one involving the transfer of two electrons ($2e^-$ ORR), producing H_2O_2 , and the other consisting of the transfer of four electrons ($4e^-$ ORR), yielding H_2O as the product [7,8]. The latter is desirable for practical applications since the $4e^-$ ORR rate is faster and can provide higher energy conversion efficiency [6,8]. Therefore, developing electrocatalysts to undergo this pathway is critical for the optimal electrochemical performance of fuel cells. However, the ORR limits the performance of many electrochemical devices due to its sluggish kinetics, which results in considerable overpotentials, causing a significant loss in energy efficiency; thus, the design of transition metal-based nanomaterials is highly widespread. Although Pt-based electrocatalysts' low abundance and high cost prevent large-scale implementation on emergent energy conversion devices, they are the most effective cathodes for ORR [9,10]. Therefore, it is essential to develop alternative electrocatalysts with high catalytic activity, availability, and low cost.

Manganese dioxide (MnO_2) is a promising candidate as an electrocatalyst for ORR because, in addition to the low cost associated with the abundance in the form of natural ores, it has environmental compatibility, low toxicity, and variable oxidation states [11]. However, its major limitation is the low electronic conductivity, which is unfavorable for rapid electron transfer during the electrochemical process [12]. To overcome this limitation, researchers have focused on manipulating the MnO_2 physicochemical features by controlling its size, shape, composition, and structure (α -, β -, γ - MnO_2). In this case, it has been demonstrated that controlling the nanoparticle size and shape (e.g., nanocubes, nanorods, nanowires) strongly affects their properties, making nanoparticle shape-control an efficient strategy for maximizing performance [13]. Furthermore, one-dimensional (1D) MnO_2 nanowires are especially interesting for ORR due to their (i) higher specific surface areas relative to those of commercial supports, (ii) crystal growth along highly catalytically active crystallographic directions, and (iii) surface, which is easily accessible by gas and liquid substrates due to porosity [14].

A strategy to solve the MnO_2 low electronic conductivity is to deposit small amounts (<2.0 wt.%) of some transition metals. Among them, iridium (Ir) can be considered a promising candidate due to its higher availability than Pt, lower costs, and suitable activities for the ORR [15,16]. However, although some examples have demonstrated that pure Ir-based catalysts or MnO_2 nanomaterials may be auspicious alternatives for ORR, separately [12,17], they still have several limitations, and deeper investigations by coupling MnO_2 and Ir are missing in recent literature.

This paper describes the catalytic activity of MnO_2 nanowires decorated with ultrasmall Ir nanoparticles (NPs) (NPs having diameters of 2–3 nm or less) towards the ORR. Owing to their unique 1D morphology comprised of ultrasmall NPs, we found that the MnO_2 -Ir NPs displayed comparable catalytic performances under low Ir loadings (1.2 wt.%) relative to commercial 20.0 wt.% Pt/C. Interestingly, the MnO_2 -Ir NPs were synthesized by a facile approach based on utilizing MnO_2 nanowires as physical templates for Ir deposition without any prior surface modification/functionalization steps, as several immobilization processes over oxides require [18,19]. This method enabled the uniform deposition of monodisperse NPs over the entire surface of the support (MnO_2).

2. Experimental Section

2.1. Materials and Instrumentation

The analytical-grade chemicals manganese sulfate monohydrate ($MnSO_4 \cdot H_2O$, 99%, Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, USA), potassium permanganate ($KMnO_4$, 99%, Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, USA), polyvinylpyrrolidone (PVP, Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, USA, M.W. 55,000 g/mol), ethylene glycol (EG, 99.8%, Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, USA), sodium borohydride ($NaBH_4$, 98%, Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, USA), Pt/C (Pt on Vulcan XC-72, E-TEK), Vulcan XC-72 (E-TEK, Milan, Italy), and Iridium(III) chloride

hydrate ($\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 99.8%, Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, USA) were used as received. All solutions were prepared using deionized water ($18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). Scanning electron microscopy (SEM) images were obtained using an LEO 440 SEM operated at 5 kV. Four transmission electron microscopes (TEM) were used during this investigation, including: a HITACHI HT 7800 TEM (Tokyo, Japan) operated at 120 kV and a Tecnai FEI G20 TEM, a Jeol ARM 200F TEM, and FEI TALOS F200A with an X-FEG and SuperX (4 SDDs), operated at 200 kV. The nanomaterials for TEM analysis (Tecnai FEI G20, Hillsboro, OR, USA and HITACHI HT 7800 microscopes, Tokyo, Japan) were prepared by a drop-casting approach, in which the NPs suspension diluted in water was deposited over a carbon-coated Tecnai FEI copper grid, followed by drying under ambient conditions. The nanomaterials for high-resolution (HR)TEM and scanning transmission electron microscopy (STEM), and X-ray energy dispersive spectroscopy (XEDS) analysis (Jeol ARM, microscope, and FEI TALOS F200A, Hillsboro, OR, USA) were prepared by making a suspension containing the NPs in isopropanol, followed by their ultrasonic agitation and a drop spread on a TEM Cu grid covered with an amorphous holey lacey film. In the present study, STEM-XED spectrum image datasets were acquired with a dwell time of 100 μs per pixel and a total acquisition time of 900 s. All Talos STEM-XEDS data were processed using Velox 2.3 software (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) with theoretical k-factors.

Textural characteristics for the electrocatalysts were determined from nitrogen adsorption isotherms, recorded at a relative pressure range of $0.07 < P/P_0 < 0.3$. The Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method determined the average pore diameter from the N_2 desorption isotherms. BET measurements were made in triplicate. The samples' crystalline structure was analyzed by X-ray diffraction (XRD) using a Rigaku-Miniflex II diffractometer in a 2θ range from 10 to 75° performed at 1° . Before the H_2 -TPR measurements, the samples were heat-treated at 200°C for 30 min under N_2 flow to remove moisture adsorbed. After cooling to room temperature, the reduction gas of 8.0% H_2/N_2 at a flow rate of 20 mL/min was introduced, and the temperature was raised linearly to 950°C at a heating rate of 10 [20–31]. Using Spectro Arcos equipment, the Ir atomic percentages were measured by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). For ICP-OES, the MnO_2 powder samples were fixed on stainless steel holders using double adhesive carbon tape. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were performed using an ultra-high vacuum (UHV) chamber with a base pressure of 5×10^{-10} mbar equipped with a SPECS analyzer PHOIBOS 150. XPS spectra were acquired using a monochromatic Al-K α X-ray radiation source ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$). The chemical analyses of the corresponding peak components were performed using CASA software using Shirley-type background and Mn 2p and 3s, and Ir 4f regions line shapes of standard Gaussian–Lorentzian (GL) and Functional Lorentzian (LF), respectively. Direct analysis of the O 1s region was not explored due to the presence of adventitious carbon and Cl, N, and K species related to the precursors on the sample surface. The survey and high-resolution spectra were obtained using energy passes (E_{pass}) of 50 and 20 eV, respectively. The spectrometer was previously calibrated using a clean Ag (111) single-crystal with Ag 3d $_{5/2}$ peak position at 368.4 eV and energy resolution given by 0.6 eV. We have not observed any significant charging effect for the MnO_2 samples. Moreover, each obtained spectrum was calibrated, referencing the adventitious carbon binding energy given by 284.8 eV.

2.2. Synthesis of MnO_2 Nanowires

A hydrothermal approach obtained the MnO_2 nanowires [20]. In a typical procedure, 0.4 g of $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and 1.0 g of KMnO_4 were dissolved in 30 mL of deionized water. This solution was transferred to a 100 mL Teflon-lined stainless steel autoclave. The autoclave was heated and stirred at 140°C for 19 h and then allowed to cool down to room temperature [14]. The nanowires were washed three times with ethanol (15 mL) and three times with water (15 mL) by successive rounds of centrifugation and removal of the supernatant and finally dried at 80°C for 6 h in air.

2.3. Synthesis of MnO₂ Nanowires Decorated with Ir NPs (MnO₂–Ir NPs)

Typically, 40 mg of MnO₂ nanowires and 13 mg of polyvinylpyrrolidone (PVP) were added to 10 mL of EG. The obtained suspension was transferred to a 25 mL round-bottom flask and kept under vigorous stirring at 90 °C for 20 min. Then, 1 mL of a 120 mM NaBH_{4(aq)} and 2 mL of a 24 mM IrCl_{3[−](aq)} solutions were sequentially added to the reaction flask. This mixture was kept under vigorous stirring for another 1 h to produce MnO₂–Ir NPs, washed three times with ethanol (15 mL) and water (15 mL) by successive rounds of centrifugation at 6000 rpm for 5 min and removal of the supernatant. After washing, the MnO₂–Ir NPs were suspended in 40 mL of water. The same procedure was used to prepare the Ir/C (Vulcan XC-72) electrocatalyst.

2.4. Electrochemical Studies

Electrochemical experiments for ORR were performed in a conventional three-electrode cell using a PGSTAT 302 N (Autolab) potentiostat/galvanostat model controlled by Nova 2.0 software and the electrode rotation rate by a Pine ASR rotator. A 0.1 mol L^{−1} potassium hydroxide (KOH) solution was used as the electrolyte, modified glassy carbon as the working electrode, a platinum wire as the counter electrode, and saturated AgCl/KCl as the reference electrode. A total of 20 µL of paint (mixed solution containing 5 mg of the material of interest, 1 mg of methanol with 0.1 mL of Nafion[®] 5.0% by weight, and 1.4 mL of deionized water, dispersed by ultrasound for 10 min) was used to modify the surface of the glassy carbon electrode. The curves for the oxygen reduction reaction were recorded using the rotating disk electrode (RDE) with different rotation rates, and the electrolyte was saturated with O₂. All tests were performed at room temperature. The catalytic activity for the ORR in alkaline solution was evaluated by cyclic voltammetry (CV), linear scanning voltammetry (LSV), and RDE techniques. The prepared catalyst was compared to Pt/C commercial electrocatalysts.

The characteristic LSVs obtained using the RDE were described by the Koutecky–Levich (K-L) equation. Considering a first-order kinetics according to the dissolved oxygen, the K-L equation describes the disc current of an RDE system. In that case, the currents are related to the following equation:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d}$$

where i_k is the kinetic current and i_d is the diffusion limiting current, given by:

$$i_d = 0.20nFAD^{2/3}C_0\nu^{-1/6}\omega^{1/2} = nB\omega^{1/2}$$

where F is 96,485 C mol^{−1}, n is the number of electrons in the overall reaction, A is the disc area (~0.2 cm²), D is the diffusion coefficient of O₂ (1.76 × 10^{−5} cm² s^{−1}), C_0 is the solubility of O₂ (1.103 × 10^{−6} mol L^{−1}), ν is the kinematic viscosity (1.01 × 10^{−2} cm² s^{−1}), and ω is the rotation rate in revolutions per minute (rpm). Thus, a straight-line plot of $1/i$ vs. $1/\sqrt{\omega}$ for various potentials provides intercepts corresponding to i_k , and the slopes yield the B values.

The electrochemically active surface area (EAS) was performed as follows: the sample was saturated with carbon monoxide by bubbling the gas for 5 min at −0.50 V vs. Ag/AgCl (sat). After that, the solution (0.1 mol L^{−1} KOH) was purged for 10 min using N₂ to remove CO from the solution. The CO monolayer was oxidized by applying two scans at 25 mVs^{−1} in the potential range of −0.5–0.8 V vs. Ag/AgCl (sat).

3. Results and Discussion

Our studies started by synthesizing MnO₂ nanowires through a hydrothermal approach. The procedure afforded well-defined nanostructures of 34 ± 5 nm in width and >1 µm in length (Figure 1A). In sequence, the MnO₂ nanowires were directly employed as physical templates for the nucleation and growth of Ir NPs on their surface without

needing any surface modification/functionalization steps. We used IrCl_3^- (aq) as a metallic precursor, PVP as a stabilizer, BH_4^- (aq) as a reducing agent, and EG as a solvent.

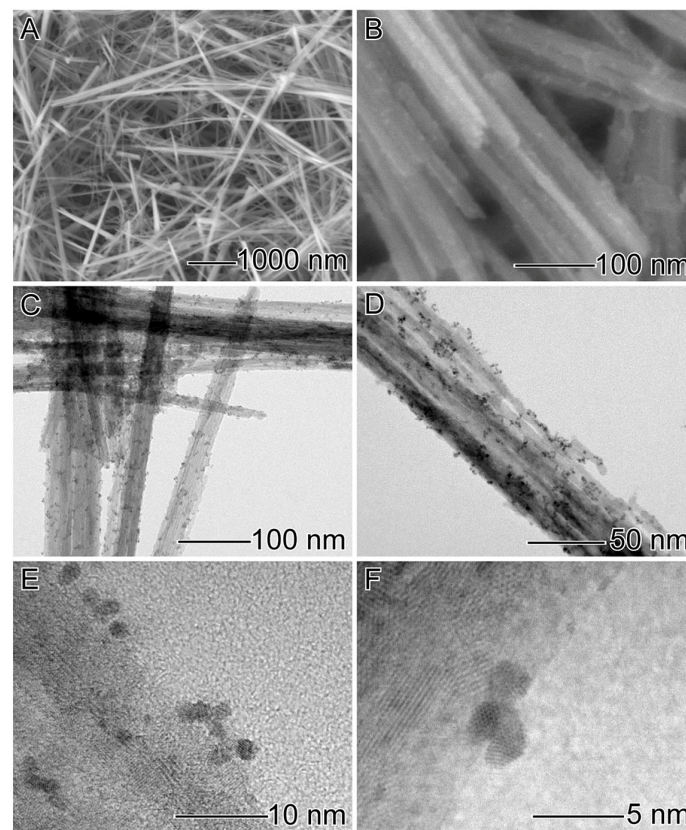


Figure 1. SEM images of MnO_2 nanowires: (A) and MnO_2 -Ir nanowires (B); TEM (C,D); and HRTEM (E,F) of MnO_2 -Ir electrocatalyst.

Figure 1B–F shows SEM (Figure 1B), TEM (Figure 1C,D), and HRTEM (Figure 1E,F) images of the ultrasmall Ir NPs deposited on MnO_2 nanowires. A uniform distribution of monodisperse ultrasmall NPs with a narrow size distribution all over the nanowires' surface can be observed, as shown by the histogram displayed in Figure S1 (particles' size of 1.8 ± 0.7 nm). The HRTEM images of individual ultrasmall Ir NP at the MnO_2 surface (Figure S2) show that the Ir NPs were single-crystalline bounded by {111} facets of Ir fcc structure. High-angle annular dark field (HAADF)-STEM images and STEM-XEDS analyses were performed to investigate further the structure and Mn, O, and Ir elemental distributions in the MnO_2 decorated with Ir NPs, as shown in Figure 2. Bright-field STEM (Figure 2A–C) and HAADF-STEM (Figure 2D–F) images illustrate the uniform distribution of ultrasmall Ir NPs at the MnO_2 nanowires support. No significant agglomeration was detected, which often leads to detrimental catalytic properties. In addition, STEM-EDS elemental mapping (Figure 2G–I) confirmed the uniform deposition of ultrasmall Ir NPs

over the outer surface of the MnO₂ nanowires. No morphological changes in the nanowire shape could be detected after Ir NPs deposition.

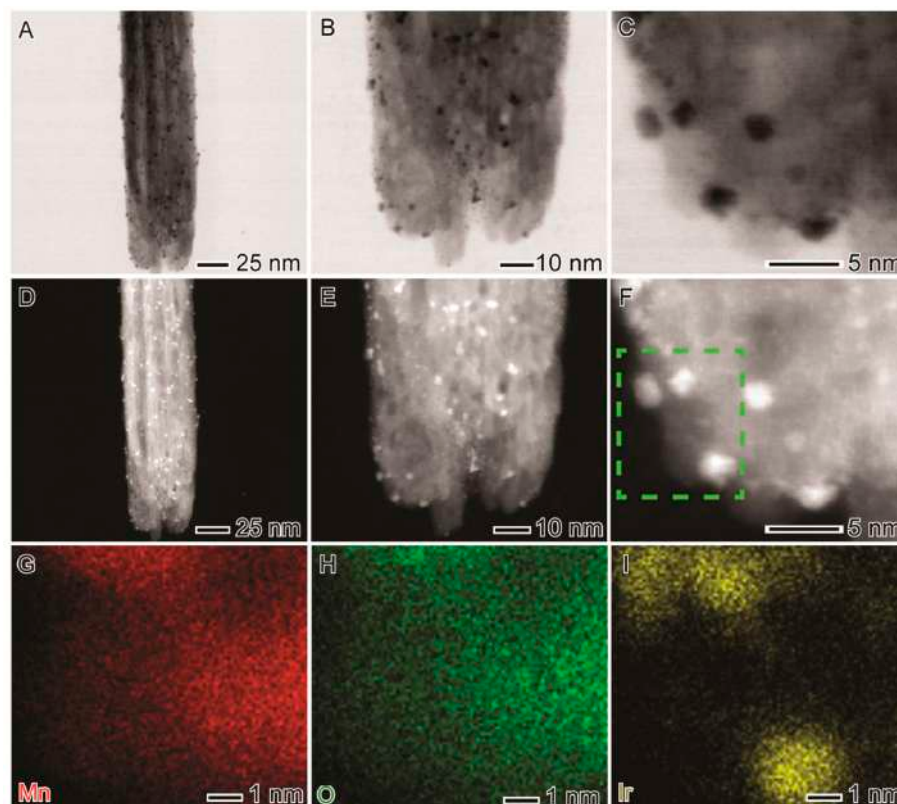


Figure 2. (A–C) BF-STEM, (D–F) HAADF-STEM, and (G–I) STEM-EDS maps of Mn (red, G), O (green, H), and Ir (yellow, I) of the MnO₂-Ir electrocatalyst.

Then, we focused on investigating how the textural, morphological, electronic, and catalytic performances may vary after reducing ultrasmall Ir NPs at the nanowires' surface. The textural properties of MnO₂ and MnO₂ decorated with Ir NPs obtained by Brunauer–Emmett–Teller (BET) analysis are shown in Table S1. The specific surface area values for the MnO₂-Ir nanowires were slightly higher than that of the MnO₂ nanowires (130 ± 4 vs. 123 ± 6 m²/g) due to the intrinsic high surface area of ultrasmall Ir NPs. ICP-OES analyses performed for the MnO₂-Ir electrocatalyst indicated 1.2 wt.% of Ir loading. The X-ray diffractograms of MnO₂ and MnO₂-Ir nanowires (Figure 3A) presented typical reflections assigned to the (100), (200), (310), (211), (301), (411), and (600) planes of α -MnO₂ (with following lattice constants: $a = 9.7847$ Å, $c = 2.8630$ Å, JCPDS 44-0141). No peaks assigned to fcc Ir could be detected, agreeing with their ultrasmall sizes and low loadings in the sample.

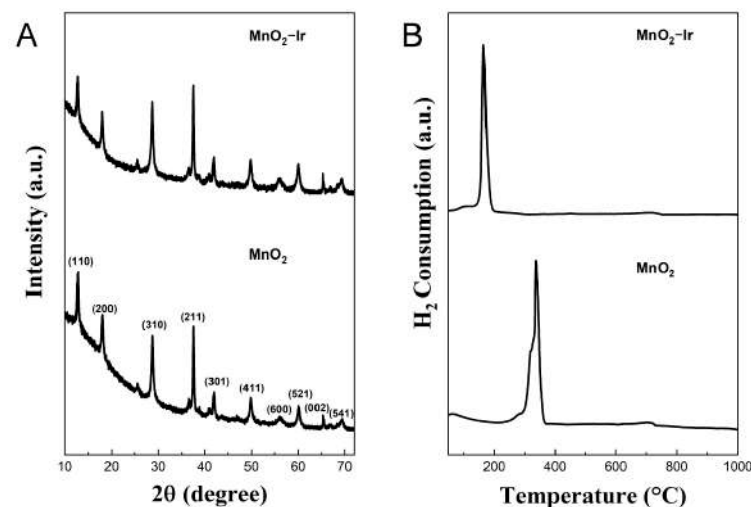


Figure 3. (A) XRD patterns and (B) TPR profiles of α -MnO₂ nanowires before and after the deposition of ultrasmall Ir NPs.

Due to metal-support interactions, the deposition of noble metals over MnO₂ has been an efficient strategy for improving electrocatalytic performances [21,22]. Moreover, metal NPs may interact/cooperate with metal oxides to facilitate catalytic reactions, in which the reducibility of the inorganic matrix usually represents a key element over the detected catalytic activities [23,24]. To further provide in-depth information into these features, the ultrasmall Ir NPs decorated onto MnO₂ nanowires by hydrogen temperature-programmed reduction was investigated, as shown in Figure 3B. Typically, the MnO₂ reduction process to MnO can be divided into two reduction stages with Mn₂O₃ and Mn₃O₄ as intermediates [25,26]. Interestingly, the TPR profile for MnO₂ nanowires indicates an intense and main reduction peak, centered at 337 °C, which can be assigned to the reduction of Mn⁴⁺ to Mn³⁺. Furthermore, a shoulder around 340 °C was observed and is related to the reduction of Mn³⁺ into Mn²⁺. These two almost overlapped reduction peaks suggest the coexistence of Mn₂O₃ and Mn₃O₄ intermediates, corresponding to the combined reduction of MnO₂/Mn₂O₃ into Mn₃O₄ and Mn₃O₄ to MnO [27–29]. In this context, the deposition of ultrasmall Ir NPs at the MnO₂ surface has tremendously modified its reducibility property compared to the profile for pure MnO₂ nanowires. More specifically, the reduction peaks for MnO₂-Ir nanowires were drastically shifted to lower temperatures, exhibiting a primary low intense and broad peak centered at 105 °C, attributed to the reduction of MnO₂ to Mn₂O₃, and a main and intense reduction peak, centered at 165 °C, assigned to the reduction of Mn₂O₃ to MnO. This shift to lower temperatures indicates a facilitated reduction process, often related to strong metal-support interactions between metal NPs and MnO₂ that may occur in the MnO₂-Ir nanowires [14,29]. Moreover, the position of the hydrogen consumption peaks could also indicate the level of surface oxygen mobility in the metal oxide [30,31]. In this case, the increase in the surface oxygen mobility can also be associated with the shift of the reduction peaks to lower temperatures [30,31], indicating that higher reducibility of the MnO₂-Ir nanowires relative to pure MnO₂ nanowires may lead to higher mobility of surface oxygen vacancies species, which can consequently improve its catalytic activity.

XPS analyses were performed to further study this behavior, the surface composition, oxidation state, and the charge transfer tendencies between ultrasmall Ir NPs and MnO₂

nanowires, as shown in Figure 4. Specifically, we were interested in probing the surface chemical changes that possibly could be observed before and after the deposition of Ir NPs at the nanowires' surface. The survey spectrum shown in Figure 4A indicates that the samples' surface is characterized by manganese oxide and iridium, as well as adventitious carbon and small amounts of chlorine, nitrogen, and potassium species related to the precursors. In Figure 4B,C, high-resolution spectra of pristine MnO_2 nanowires are shown, in which the 4.8 eV splitting energy of Mn 3s and the Mn 2p peak envelope shape evidenced the formation of well-defined MnO_2 [32]. Surface chemical analysis of MnO_2 decorated with Ir NPs in Figure 4D indicates that Ir 4f photoemission peak can be described by three distinct doublet components with Ir 4f_{7/2} located at 62.5, 61.8, and 61 eV, related to IrCl_x, IrO₂, and Ir species, respectively [33]. Interestingly, although our analysis suggests a large ratio of oxidized species and IrCl_x precursor-contamination as compared to metallic Ir, we expect, based on electron microscopy measurements shown in Figure S2, that the Ir NPs display metallic Ir rich-cores.

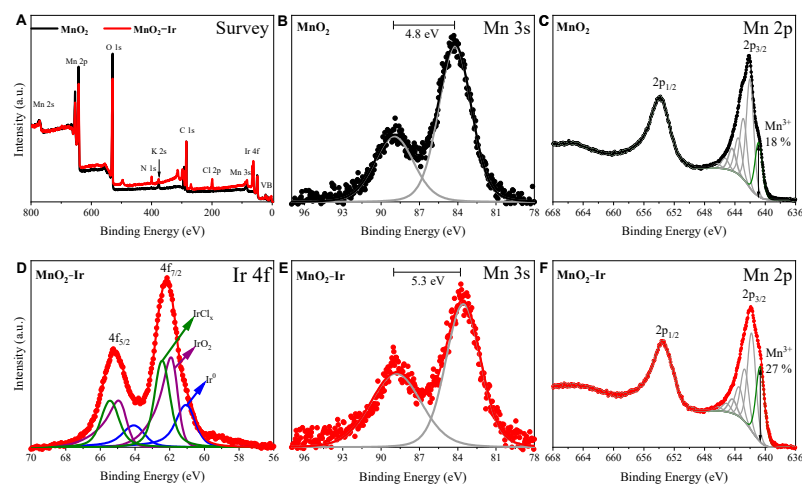


Figure 4. (A) XPS survey spectra of MnO_2 and MnO_2 -Ir (black and red curves, respectively). (B,E) Mn 3s for MnO_2 (B) and MnO_2 -Ir (E), (C,F) Mn 2p for MnO_2 (C) and MnO_2 -Ir (F), and Ir 4f for MnO_2 -Ir (D) core-level spectra.

More important, Figure 4E indicates that the Mn 3s' larger separation energy splitting is related to MnO_2 nanowires' surface reduction from Mn^{4+} to Mn^{3+} [34]. Additional evidence of the MnO_2 support chemical reduction is shown in Figure 4F with the Mn 2p high-resolution spectrum. In this, the Mn 2p_{3/2} region is analyzed based on multiplet fitting previously described by Biesinger & co-workers [32], in which the component located at 640.7 eV is related to low-coordinated Mn^{3+} species. The increase of the Mn^{3+} species from the pristine MnO_2 surface compared to the Ir-decorated nanowires suggests oxygen vacancies formation may be promoted due to the Ir NPs synthesis. To estimate the XPS surface composition of MnO_2 -Ir nanowires, we employed the peaks of Mn 3s and Ir 4f_{7/2}, as they are well separated by ~20 eV. For the 1.2 wt.% MnO_2 -Ir nanowires determined by ICP-OES, the Ir 4f_{7/2}/Mn 3s ratio corresponded to 0.14 or 14%. The much higher Ir contents in XPS data relative to ICP-OES can be explained by the fact that XPS is a very sensitive surface technique, in which almost Ir atoms are expected to be exposed at the surface of the nanocatalyst and lead to a higher Ir/Mn ratio.

The ESA of the MnO₂-Ir nanowires was estimated by CO stripping. From the first voltammogram (Figure S3), the charge for CO oxidation was calculated; usually, the second run recovers the original voltammogram in the pure supporting electrolyte, indicating the complete oxidation of the CO monolayer. The catalyst area was estimated as 2.2 cm². We are aware of the errors in this procedure, and, thus, we did not mean to compare this area value with other commercial electrocatalysts available here.

Owing to their morphology comprising ultrasmall Ir NPs, large surface areas (one-dimensional nanowires displaying a high aspect ratio), the presence of oxygen vacancies, and strong metal-support interactions, we decided to investigate the catalytic activities of the MnO₂-Ir nanowires towards the ORR; before the tests, CV curves were obtained to evaluate the electrochemical behavior of the electrocatalysts. Figure 5 shows the curves (from −0.5 to 0.2 V) for the glassy carbon modified with bare MnO₂ nanowires and the prepared MnO₂-Ir electrocatalyst in an N₂-saturated aqueous solution KOH 0.1 mol L^{−1} (vs. Ag/AgCl (sat)). The modified electrode with the bare MnO₂ nanowires presented evident redox waves. Specifically, the reduction peak at −0.35 V is attributed to Mn(IV)O₂ to Mn(II), whereas the oxidation peak at 0.07 V denotes the oxidation of Mn(II) to MnO₂ [35]. The CV curve for the modified electrode with MnO₂-Ir electrocatalyst shows that the shape and electrochemical events are similar to the observed for the bare MnO₂ nanowires, which can be explained by the low Ir loading (according to the ICP-OES analysis), hampering its identification in the voltammetry. However, a gain in current was detected, which can be related to the heterojunction between Ir NPs and MnO₂ nanowires, in accordance with microscopy results.

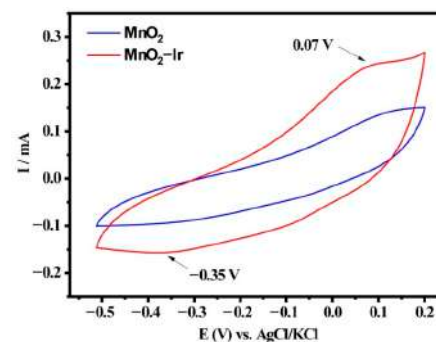


Figure 5. CV curves of the glassy carbon electrode modified with the bare MnO₂ nanowires and the MnO₂-Ir electrocatalyst in an O₂-saturated 0.1 mol L^{−1} KOH solution at room temperature and a scan rate of 25 mV/s.

To shed some light on this matter, we tested both materials' catalytic activity towards ORR (Figure 6A,B). LSVs for the ORR for both materials were recorded at different electrode rotation rates (from 400 to 2500 rpm) in an O₂-saturated 0.1 mol L^{−1} KOH solution. As expected, the faster the rotation rates, the easier the flow of O₂ to the electrode surface, followed by the increase in current densities due to the shortened diffusion layer. One can notice that both materials exhibit excellent adherence to the glassy carbon electrode surface. Furthermore, when MnO₂ nanowires and MnO₂-Ir electrocatalyst were compared with the commercial Pt/C electrocatalyst (Figure 6C), with a similar metal loading at a rotation rate of 1600 rpm, one can notice that the MnO₂-Ir nanowires presented a lower onset potential and higher limiting current compared to the Pt/C catalyst, showing its incredible efficiency. We also compared the MnO₂-Ir nanowires with the 20.0 wt.% Pt/C (Figure S4), which presented current and potential density close to the Pt counterpart. The results were presented in current, without considering the mass of precious metal. However,

such a commercial electrocatalyst offers 20 times more metal loading than the MnO₂-Ir electrocatalyst produced in the present work, showing the effectiveness of our material. The polarization curve of the MnO₂-Ir material is analogous to the Pt/C counterpart, suggesting that the electrocatalyst can catalyze a 4e[−] ORR process per reagent molecule. The Koutecky–Levich (K–L) graphs for both materials (Figure 6D) at different potentials displayed a linear relationship, suggesting a first-order reaction in a potential range of −0.50 to 0.20 V.

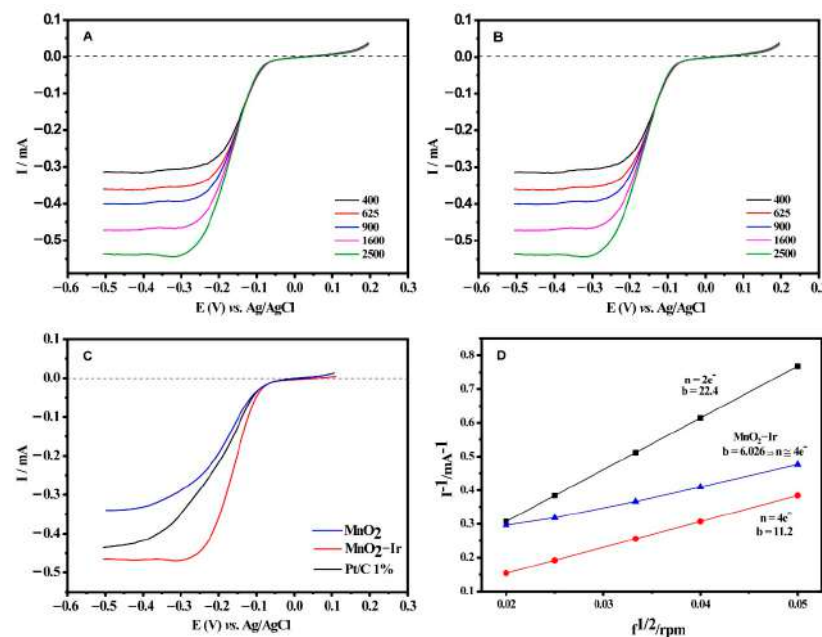
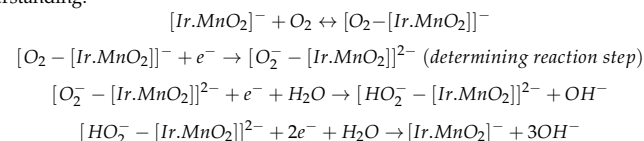


Figure 6. LSVs for the MnO₂ nanowires (A) and MnO₂-Ir electrocatalyst (B) in 0.1 mol L^{−1} KOH solution saturated with O₂, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$. (C) Polarization curves for the ORR on MnO₂, MnO₂-Ir, and 1.2 wt.% Pt/C materials, in 0.1 mol L^{−1} KOH solution, $f = 1600 \text{ rpm}$, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$, room temperature. (D) Koutecky–Levich graphs for the oxygen reduction reaction on MnO₂-Ir and MnO₂, in 0.1 mol L^{−1} KOH solution, at different electrode rotation speeds, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$, room temperature.

The K–L plot slopes were used to estimate the number of electrons (n) necessary for the reaction; the MnO₂-Ir nanowires presented 3.74 e[−], an approximate 4e[−] process, whereas the MnO₂ nanowires presented 3.17 e[−] during the ORR. The MnO₂-Ir nanowires presented a similar number of electrons to the commercial 20.0 wt.% Pt/C electrocatalyst (3.89 e[−]). The catalyst based on Pt with similar metal loading to our electrocatalyst presented 2.77 e[−], which is quite interesting. It does mean that our electrocatalyst can generate H₂O as the product even at low Ir loading, which is not the case for the commercial catalyst based on Pt with a similar loading. Thus, our data show that the nanoengineering of electrocatalysts enables us to get materials with electrocatalytic results very similar to Pt.

Additionally, Tafel plots were used to offer some understanding of the reaction mechanism of the prepared material. Figure S5 displays the Tafel plot and suggests that the rate-determining step corresponds to the first electron transfer once the slopes for the MnO₂-Ir electrocatalyst was 119.0 mV dec^{−1}, and 120 mV dec^{−1} was obtained for the Pt/C,

very similar to the literature [36]. The following proposed mechanism is based on our understanding:



Fuel cells in which methanol is used as the fuel are promising due to their high energy density and storage (known as Direct Methanol Fuel Cells—DMFCs). In addition, methanol utilization prompts quick refueling and can be considered portable power systems applications [37,38]. However, Pt-based electrocatalysts are prone to the so-called methanol crossover effect, which is the transport of methanol from the anode to the cathode, lowering the limiting current density of the fuel cell [39]. In this scenario, it was decided to evaluate our prepared electrocatalyst's resistance to methanol poisoning. Figure 7 depicts the results obtained in the electrocatalytic process towards ORR in the presence of methanol, obtained at 1600 rpm, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, O_2 -saturated 0.1 M KOH solution). As a comparison, the Pt/C electrocatalyst was used. One can notice that the Pt/C material presented a significant effect due to the methanol available in the medium at 0.05 M, being not selective and allowing both methanol oxidation and oxygen reduction reactions to occur simultaneously (Figure 7A). Conversely, the MnO_2 -Ir electrocatalyst was very resistant to methanol oxidation, being very selective (Figure 7B). The onset potentials for the electrocatalysts were -0.005 and -0.571 V for the Pt/C and MnO_2 -Ir electrocatalysts, respectively, i.e., even counting on 20 times less metal loading, the Ir-based electrocatalyst was very efficient. The Pt electrocatalyst configuration can explain it; literature deals with the need for three adjacent Pt sites for the methanol oxidation reaction to occur [40,41]. Based on our findings, the same does not happen with Ir active sites. The halfwave potential ($E_{1/2}$) obtained between diffusion limiting regions and the kinetic currents of the polarization curves for the electrocatalysts is similar: -0.19 and -0.21 V for the Pt/C and Ir- MnO_2 electrocatalysts, respectively. Such data suggests similar reaction kinetics for both [42].

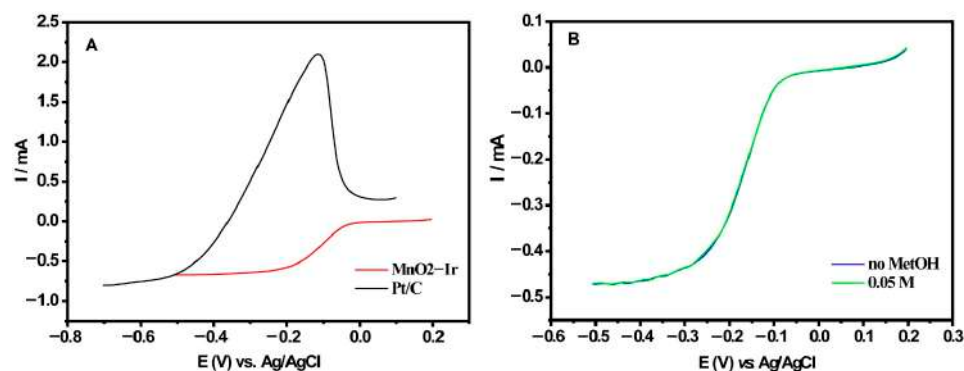


Figure 7. (A) Comparison between the ORR polarization curves of MnO_2 -Ir and Pt/C electrocatalysts and (B) ORR polarization curves recorded for the MnO_2 -Ir electrocatalyst without methanol and at 0.05 M of the alcohol.

To further evaluate the MnO_2 -Ir electrocatalyst's efficiency and superior performance, we prepared an Ir/C material using the same procedure. Figure S6 shows that such material presents a higher onset potential and a lower limiting current than the MnO_2 -Ir

and Pt/C electrocatalysts, offering lower performance. Such a result corroborates the strong interactions between the support and Ir NPs, suggested by the TPR results.

4. Conclusions

In conclusion, the present investigation demonstrated that MnO₂ nanowires decorated with Ir NPs could be employed as heterogeneous electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, being a promising nanocatalyst compared to commercial platinum. Through a simple synthesis, it was possible to obtain nanowires with defined shape and size that could serve as templates for Ir NPs nucleation and growth without any surface modification, which in turn oxidize to IrO₂ while MnO₂ is reduced. Moreover, the resistance to the methanol crossover effect is significant and opens up the possibility of future studies aiming to improve such an effect for more concentrated methanol solutions.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/nano12173039/s1>, Table S1: Chemical and textural properties; Figure S1: HRTEM and histogram of NPs distribution; Figure S2: HRTEM images; Figure S3. CO-stripping on MnO₂-Ir; Figure S4: Polarization curves for the ORR on title; Figure S5: ORR Tafel plot. Figure S6: ORR polarization curves.

Author Contributions: Conceptualization, S.L.S.d.L., J.B., M.A.S.G. and A.G.M.d.S.; methodology, S.L.S.d.L., F.S.P., R.B.d.L., M.A.S.G. and A.G.M.d.S.; validation, S.L.S.d.L., J.B., M.A.S.G. and A.G.M.d.S.; formal analysis, I.C.d.F., H.V.F., J.S., B.J.C.; investigation, S.L.S.d.L., I.C.d.F., H.V.F., J.S., J.B. and R.B.d.L.; resources, B.J.C., F.S., H.A.V., H.V.F.; data curation, M.A.S.G., B.J.C., A.G.M.d.S.; writing—original draft preparation, S.L.S.d.L., F.S., M.A.S.G., A.G.M.d.S.; writing—review and editing, F.S., A.A.T., M.A.S.G., H.V.F., H.A.V., B.J.C., A.G.M.d.S.; visualization, M.A.S.G., A.G.M.d.S.; supervision, M.A.S.G., project administration, M.A.S.G., A.G.M.d.S.; funding acquisition, F.S., A.A.T., H.A.V., B.J.C., M.A.S.G., A.G.M.d.S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This work was supported by the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro—(FAPERJ, grant number #E-26/201.315/2021). Access to advanced microscopy facilities at University of Manchester was provided via the Henry Royce Institute for Advanced Materials, funded through EPSRC grants EP/R00661X/1, EP/S019367/1, EP/P025021/1 and EP/P025498/1). S.L.S.de L. thanks CNPq for her graduate fellowship. The authors also acknowledge the financial support from Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão (FAPEMA, grant INFRA-02264/21) and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, Finance Code 001).

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data are contained within the article.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- Siow, J.H.; Bilad, M.R.; Caesarendra, W.; Leam, J.J.; Bustam, M.A.; Sambudi, N.S.; Wibisono, Y.; Mahlia, T.M. Progress in Development of Nanostructured Manganese Oxide as Catalyst for Oxygen Reduction and Evolution Reaction. *Energies* **2021**, *14*, 6385. [\[CrossRef\]](#)
- Fiorio, J.L.; Gothe, M.L.; Kohlrusch, E.C.; Zardo, M.L.; Tanaka, A.A.; de Lima, R.B.; da Silva, A.G.M.; Garcia, M.A.S.; Vidinha, P.; Machado, G. Nanoengineering of Catalysts for Enhanced Hydrogen Production. *Hydrogen* **2022**, *3*, 218–254. [\[CrossRef\]](#)
- Dessie, Y.; Tadesse, S.; Eswaramoorthy, R.; Abebe, B. Recent Developments in Manganese Oxide Based Nanomaterials with Oxygen Reduction Reaction Functionalities for Energy Conversion and Storage Applications: A Review. *J. Sci. Adv. Mater. Devices* **2019**, *4*, 353–369. [\[CrossRef\]](#)
- Li, G.; Jiang, M.; Liao, Q.; Ding, R.; Gao, Y.; Jiang, L.; Zhang, D.; Chen, S.; He, H. Directly Anchoring Ag Single Atoms on α -MnO₂ Nanorods as Efficient Oxygen Reduction Catalysts for Mg-Air Fuel Cell. *J. Alloys Compd.* **2021**, *858*, 157672. [\[CrossRef\]](#)
- da Silva, A.G.M.; Rodrigues, T.S.; Wang, J.; Camargo, P.H.C. Plasmonic Catalysis with Designer Nanoparticles. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 2055–2074. [\[CrossRef\]](#)

6. Dong, Y.; Xue, Y.; Gu, W.; Yang, Z.; Xu, G. MnO₂ Nanowires/CNTs Composites as Efficient Non-Precious Metal Catalyst for Oxygen Reduction Reaction. *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *837*, 55–59. [\[CrossRef\]](#)
7. Li, Y.; Li, Q.; Wang, H.; Zhang, L.; Wilkinson, D.P.; Zhang, J. Recent Progresses in Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts for Electrochemical Energy Applications. *Electrochem. Energy Rev.* **2019**, *2*, 518–538. [\[CrossRef\]](#)
8. Wang, X.; Li, Z.; Qu, Y.; Yuan, T.; Wang, W.; Wu, Y.; Li, Y. Review of Metal Catalysts for Oxygen Reduction Reaction: From Nanoscale Engineering to Atomic Design. *Chem* **2019**, *5*, 1486–1511. [\[CrossRef\]](#)
9. Stacy, J.; Regmi, Y.N.; Leonard, B.; Fan, M. The Recent Progress and Future of Oxygen Reduction Reaction Catalysis: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *69*, 401–414. [\[CrossRef\]](#)
10. Xia, Y.; Yang, X. Toward Cost-Effective and Sustainable Use of Precious Metals in Heterogeneous Catalysts. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 450–454. [\[CrossRef\]](#)
11. Goswami, C.; Hazarika, K.K.; Bharali, P. Transition Metal Oxide Nanocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Mater. Sci. Energy Technol.* **2018**, *1*, 117–128. [\[CrossRef\]](#)
12. Cheng, F.; Su, Y.; Liang, J.; Tao, Z.; Chen, J. MnO₂-Based Nanostructures as Catalysts for Electrochemical Oxygen Reduction in Alkaline Media. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 898–905. [\[CrossRef\]](#)
13. Suen, N.T.; Hung, S.F.; Quan, Q.; Zhang, N.; Xu, Y.J.; Chen, H.M. Electrocatalysis for the Oxygen Evolution Reaction: Recent Development and Future Perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 337–365. [\[CrossRef\]](#)
14. da Silva, A.G.M.; Kisukuri, C.M.; Rodrigues, T.S.; Candido, E.G.; de Freitas, I.C.; da Silva, A.H.M.; Assaf, J.M.; Oliveira, D.C.; Andrade, L.H.; Camargo, P.H.C. MnO₂ Nanowires Decorated with Au Ultrasmall Nanoparticles for the Green Oxidation of Silanes and Hydrogen Production under Ultralow Loadings. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *184*, 35–43. [\[CrossRef\]](#)
15. Wang, Z.; Gao, W.; Xu, Q.; Ren, X.; Xu, S.; Zhu, S.; Niu, X.; Li, X.; Zhao, R.; Han, Y.; et al. Influence of the MnO₂ Phase on Oxygen Evolution Reaction Performance for Low-Loading Iridium Electrocatalysts. *ChemElectroChem* **2021**, *8*, 418–424. [\[CrossRef\]](#)
16. Sun, W.; Zhou, Z.; Zaman, W.Q.; Cao, L.M.; Yang, J. Rational Manipulation of IrO₂ Lattice Strain on α -MnO₂ Nanorods as a Highly Efficient Water-Splitting Catalyst. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 41855–41862. [\[CrossRef\]](#)
17. Uribe-Godínez, J.; Altamirano-Gutiérrez, A. Systematic Study of Iridium-Based Catalysts Derived from Ir₄(CO)₁₂, Capable to Perform the ORR and HOR. *Catal. Today* **2021**, *374*, 124–134. [\[CrossRef\]](#)
18. Garcia, M.A.S.; Oliveira, K.C.B.; Costa, J.C.S.; Corio, P.; Gusevskaya, E.V.; Dos Santos, E.N.; Rossi, L.M. Rhodium Nanoparticles as Precursors for the Preparation of an Efficient and Recyclable Hydroformylation Catalyst. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1566–1572. [\[CrossRef\]](#)
19. Garcia, M.A.S.; Heyder, R.S.; Oliveira, K.C.B.; Costa, J.C.S.; Corio, P.; Gusevskaya, E.V.; Santos, N.; Bazito, R.C.; Rossi, L.M. Support Functionalization with a Phosphine-Containing Hyperbranched Polymer: A Strategy to Enhance Phosphine Grafting and Metal Loading in a Hydroformylation Catalyst. *ChemCatChem* **2016**, *8*, 1951–1960. [\[CrossRef\]](#)
20. Wang, X.; Li, Y. Selected-Control Hydrothermal Synthesis of α - and β -MnO₂ Single Crystal Nanowires. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2880–2881. [\[CrossRef\]](#)
21. Salvador, G.M.S.; Silva, A.L.; Silva, L.P.C.; Passos, F.B.; Carvalho, N.M.F. Enhanced Activity of Pd/ α -MnO₂ for Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction. *Int. J. Hydrog. Energy* **2021**, *46*, 26976–26988. [\[CrossRef\]](#)
22. Dai, L.; Sun, Q.; Chen, L.; Guo, H.; Nie, X.; Cheng, J.; Guo, J.; Li, J.; Lou, J.; Ci, L. Ag Doped Urchin-like α -MnO₂ toward Efficient and Bifunctional Electrocatalysts for Li-O₂ Batteries. *Nano Res.* **2020**, *13*, 2356–2364. [\[CrossRef\]](#)
23. Borges, L.R.; da Silva, A.G.M.; Braga, A.H.; Rossi, L.M.; Suller Garcia, M.A.; Vidinha, P. Towards the Effect of Pt₀/Pt δ + and Ce³⁺ Species at the Surface of CeO₂ Crystals: Understanding the Nature of the Interactions under CO Oxidation Conditions. *ChemCatChem* **2021**, *13*, 1340–1354. [\[CrossRef\]](#)
24. Rosado, T.F.; Teixeira, M.P.; Moraes, L.C.; Silva, L.A.d.; Pontes-Silva, A.V.; Taylor, J.G.; de Freitas, I.C.; de Oliveira, D.C.; Gardener, J.; Solórzano, G.; et al. Synergistic Effect between CeO₂ Nanowires and Gold NPs over the Activity and Selectivity in the Oxidation of Thioanisole. *Appl. Catal. A Gen.* **2021**, *613*, 118010. [\[CrossRef\]](#)
25. Jia, J.; Zhang, P.; Chen, L. Catalytic Decomposition of Gaseous Ozone over Manganese Dioxides with Different Crystal Structures. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *189*, 210–218. [\[CrossRef\]](#)
26. Lu, S.; Zhu, Q.; Dong, Y.; Zheng, Y.; Wang, X.; Li, K.; Huang, F.; Peng, B.; Chen, Y. Influence of MnO₂ Morphology on the Catalytic Performance of Ag/MnO₂ for the HCHO Oxidation. *Catal. Surv. Asia* **2019**, *23*, 210–218. [\[CrossRef\]](#)
27. Zhai, X.; Jing, F.; Li, L.; Jiang, X.; Zhang, J.; Ma, J.; Chu, W. Toluene Catalytic Oxidation over the Layered MO_x– δ -MnO₂ (M = Pt, Ir, Ag) Composites Originated from the Facile Self-Driving Combustion Method. *Fuel* **2021**, *283*, 118888. [\[CrossRef\]](#)
28. Li, L.; Chu, W.; Liu, Y. Insights into Key Parameters of MnO₂ Catalyst toward High Catalytic Combustion Performance. *J. Mater. Sci.* **2021**, *56*, 6361–6373. [\[CrossRef\]](#)
29. Ferraz, C.P.; Da Silva, A.G.M.; Rodrigues, T.S.; Camargo, P.H.C.; Paul, S.; Wojcieszak, R. Furfural Oxidation on Gold Supported on MnO₂: Influence of the Support Structure on the Catalytic Performances. *Appl. Sci.* **2018**, *8*, 1246. [\[CrossRef\]](#)
30. Gong, P.; Xie, J.; Fang, D.; Han, D.; He, F.; Li, F.; Qi, K. Effects of Surface Physicochemical Properties on NH₃-SCR Activity of MnO₂ Catalysts with Different Crystal Structures. *Chin. J. Catal.* **2017**, *38*, 1925–1934. [\[CrossRef\]](#)
31. Zhang, J.; Li, Y.; Wang, L.; Zhang, C.; He, H. Catalytic Oxidation of Formaldehyde over Manganese Oxides with Different Crystal Structures. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 2305–2313. [\[CrossRef\]](#)

32. Biesinger, M.C.; Payne, B.P.; Grosvenor, A.P.; Lau, L.W.M.; Gerson, A.R.; Smart, R.S.C. Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 2717–2730. [[CrossRef](#)]
33. Freakley, S.J.; Ruiz-Esquivias, J.; Morgan, D.J. The X-Ray Photoelectron Spectra of Ir, IrO₂ and IrCl₃ Revisited. *Surf. Interface Anal.* **2017**, *49*, 794–799. [[CrossRef](#)]
34. Oku, M.; Hirokawa, K.; Ikeda, S. X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Manganese-Oxygen Systems. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1975**, *7*, 465–473. [[CrossRef](#)]
35. Wang, X.; Liu, J.; Qu, R.; Wang, Z.; Huang, Q. The Laccase-like Reactivity of Manganese Oxide Nanomaterials for Pollutant Conversion: Rate Analysis and Cyclic Voltammetry. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1–10. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
36. Franca, M.C.; Ferreira, R.M.; dos Santos Pereira, F.; e Silva, F.A.; Silva, A.C.A.; Cunha, L.C.S.; de Jesus Gomes Varela Júnior, J.; Neto, P.d.L.; Takana, A.A.; Rodrigues, T.S.; et al. Galvanic Replacement Managing Direct Methanol Fuel Cells: AgPt Nanotubes as a Strategy for Methanol Crossover Effect Tolerance. *J. Mater. Sci.* **2022**, *57*, 8225–8240. [[CrossRef](#)]
37. Joghee, P.; Malik, J.N.; Pylypenko, S.; O'Hayre, R. A Review on Direct Methanol Fuel Cells—In the Perspective of Energy and Sustainability. *MRS Energy Sustain.* **2015**, *2*, 3. [[CrossRef](#)]
38. Mehmood, A.; Scibioh, M.A.; Prabhuram, J.; An, M.G.; Ha, H.Y. A Review on Durability Issues and Restoration Techniques in Long-Term Operations of Direct Methanol Fuel Cells. *J. Power Source* **2015**, *297*, 224–241. [[CrossRef](#)]
39. Remona, A.M.; Phani, K.L.N. Methanol-Tolerant Oxygen Reduction Reaction at Pt–Pd C Alloy Nanocatalysts. *J. Fuel Cell Sci. Technol.* **2011**, *8*, 0110011–0110016. [[CrossRef](#)]
40. Xu, H.; Ding, L.X.; Liang, C.L.; Tong, Y.X.; Li, G.R. High-Performance Polypyrrole Functionalized PtPd Electrocatalysts Based on PtPd/PPy/PtPd Three-Layered Nanotube Arrays for the Electrooxidation of Small Organic Molecules. *NPG Asia Mater.* **2013**, *5*, e69. [[CrossRef](#)]
41. Scheijen, F.J.E.; Beltramo, G.L.; Hoepfner, S.; Housmans, T.H.M.; Koper, M.T.M. The Electrooxidation of Small Organic Molecules on Platinum Nanoparticles Supported on Gold: Influence of Platinum Deposition Procedure. *J. Solid State Electrochem.* **2008**, *12*, 483–495. [[CrossRef](#)]
42. Rodrigues, M.R.M.; Ferreira, R.M.; Pereira, F.S.; Silva, F.A.; Silva, A.C.A.; Vitorino, H.A.; Junior, J.J.G.V.; Tanaka, A.A.; Garcia, M.A.S.; Rodrigues, T.S. Application of AgPt Nanoshells in Direct Methanol Fuel Cells: Experimental and Theoretical Insights of Design Electrocatalysts over Methanol Crossover Effect. *ChemCatChem* **2022**. [[CrossRef](#)]