

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

**Influência do teor de antimônio como dopante em catalisador de IrOx/ATO para
a reação de evolução de oxigênio**

Ramon Ferreira Pinto
Magister Scientiae

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2026**

RAMON FERREIRA PINTO

Influência do teor de antimônio como dopante em catalisador de IrOx/ATO para a reação de evolução de oxigênio

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Gabriel C. da Silva

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

P659i
2026
Pinto, Ramon Ferreira, 1998-
Influência do teor de antimônio como dopante em
catalisador de IrOx/ATO para a reação de evolução de oxigênio /
Ramon Ferreira Pinto. – Viçosa, MG, 2026.
1 dissertação eletrônica (83 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Gabriel Christiano da Silva.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Química, 2026.
Referências bibliográficas: f. 66-83.
DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2026.249>
Modo de acesso: World Wide Web.

1. Eletrólitos - Estabilidade. 2. Óxido de estanho - Efeito
do antimônio. 3. Hidrogênio. 4. Água - Eletrólise. I. Silva,
Gabriel Christiano da, 1990-. II. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica. III. Título.

CDD 22. ed. 660.29724

RAMON FERREIRA PINTO

Influência do teor de antimônio como dopante em catalisador de IrOx/ATO para a reação de evolução de oxigênio

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 27 de fevereiro de 2026.

Assentimento:

Ramon Ferreira Pinto
Autor

Gabriel Christiano da Silva
Orientador

Essa dissertação foi assinada digitalmente pelo autor em 25/05/2026 às 15:04:19 e pelo orientador em 25/05/2026 às 15:06:05. As assinaturas têm validade legal, conforme o disposto na Medida Provisória 2.200-2/2001 e na Resolução nº 37/2012 do CONARQ. Para conferir a autenticidade, acesse <https://siadoc.ufv.br/validar-documento>. No campo 'Código de registro', informe o código **K6EN.UV6G.K33A** e clique no botão 'Validar documento'.

Aos meus pais, Everaldo e Verônica, ao meu irmão, Rodolfo, a minha avó, Luzia, e a
minha namorada, Esteffany.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos meus pais, Everaldo e Verônica, por todo amor, apoio e dedicação.

Ao meu irmão, Rodolfo, pela parceria de vida e pelo companheirismo.

À minha namorada, Esteffany, por todo amor, paciência e cuidado. Obrigado por estar ao meu lado em cada etapa e por me incentivar.

À meu orientador, Prof. Gabriel, pelo acolhimento, pelo rigor científico e por todas as oportunidades que permitiram meu crescimento profissional e pessoal. Sou profundamente grato por sua dedicação.

Aos colegas de laboratório LaSiP e ao grupo de pesquisa LEME, pela parceria, pelos ensinamentos e pela convivência que tornaram o dia a dia mais agradável.

Ao grupo Electrochemical Energy Conversion do Helmholtz Institute Erlangen-Nürnberg (HI ERN), coordenado pelo Dr. Serhiy Cherevko, pelo suporte técnico e pela realização das medidas de dissolução eletroquímica.

Aos amigos e familiares que me acompanharam de perto, oferecendo apoio, compreensão e palavras de incentivo sempre que precisei.

À Universidade Federal de Viçosa, ao departamento de Química, e ao programa de pós-graduação em Agroquímica pela oportunidade, estrutura e formação de excelência que tornaram este trabalho possível.

Aos professores, Maria do Carmo Hespanhol, Renata Pereira Lopes Moreira e Sergio Antonio Fernandes, pela disposição e auxílio nas pesquisas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

Este trabalho foi realizado com o apoio das seguintes agências de pesquisa brasileiras: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

RESUMO

PINTO, Ramon Ferreira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2026.
Influência do teor de antimônio como dopante em catalisador de IrO_x/ATO para a reação de evolução de oxigênio. Orientador: Gabriel Christiano da Silva.

O hidrogênio verde, produzido por eletrólise da água utilizando fontes renováveis de energia, tem sido amplamente considerado um vetor energético estratégico para a transição energética e a descarbonização global. Nesse contexto, os eletrolisadores de membrana de troca protônica (PEMWE) destacam-se como uma das tecnologias mais promissoras para a produção de hidrogênio de alta pureza. Entretanto, o desempenho e a durabilidade desses sistemas dependem fortemente da estabilidade dos materiais utilizados no ânodo, onde catalisadores à base de irídio (Ir) são empregados devido à sua elevada resistência em meio ácido e sob altos potenciais. Para reduzir o uso de irídio e melhorar a dispersão do material ativo, o emprego de suportes óxidos estáveis tem sido amplamente investigado. Entre esses materiais, o óxido de estanho dopado com antimônio (ATO) tem recebido atenção significativa, uma vez que a introdução de antimônio (Sb) na estrutura do SnO₂ pode modificar propriedades estruturais e morfológicas do suporte. Apesar dessas vantagens, a estabilidade química do ATO ainda representa um desafio, pois a lixiviação do dopante Sb sob condições anódicas severas pode comprometer a integridade estrutural do material ao longo do tempo. Diante desse cenário, este trabalho teve como objetivo investigar de forma sistemática o efeito da variação do teor de antimônio em suportes de ATO na estabilidade de catalisadores à base de óxido de irídio (IrO_x/ATO). Para isso, foram sintetizados suportes de ATO com diferentes níveis de dopagem de Sb, incluindo SnO₂ não dopado e ATOs contendo entre 3% e 10% de antimônio. Posteriormente, catalisadores de IrO_x foram depositados sobre esses suportes. A caracterização estrutural indicou que a presença de Sb influencia parâmetros como o tamanho médio de cristalito e a organização estrutural do material. Os resultados obtidos indicam que a estabilidade do suporte constitui um dos principais desafios para o desenvolvimento de materiais suportados para aplicações em condições anódicas severas. Observou-se que maiores teores de antimônio favorecem processos de lixiviação do dopante, o que pode levar à degradação progressiva do suporte ao longo do tempo. Dessa forma, os resultados sugerem que o controle do nível de dopagem de Sb é um fator importante no desenvolvimento de suportes baseados em ATO, sendo necessário estabelecer um equilíbrio entre modificação estrutural do

material e sua resistência à degradação em condições operacionais agressivas.

Palavras-chave: hidrogênio verde; reação de evolução de oxigênio; catalisadores ; estabilidade eletroquímica.

ABSTRACT

PINTO, Ramon Ferreira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2026.
Influence of antimony content as a dopant in IrO_x/ATO catalysts for the oxygen evolution reaction. Adviser: Gabriel Christiano da Silva.

Green hydrogen, produced through water electrolysis using renewable energy sources, has been widely considered a strategic energy carrier for the global energy transition and decarbonization. In this context, proton exchange membrane water electrolyzers (PEMWE) stand out as one of the most promising technologies for producing high-purity hydrogen. However, the performance and durability of these systems strongly depend on the stability of the materials used at the anode, where iridium-based catalysts (Ir) are typically employed due to their high resistance in acidic media and under high anodic potentials. To reduce the amount of iridium used and improve the dispersion of the active material, the use of stable oxide supports has been extensively investigated. Among these materials, antimony-doped tin oxide (ATO) has received significant attention, since the incorporation of antimony (Sb) into the SnO₂ structure can modify the structural and morphological properties of the support. Despite these advantages, the chemical stability of ATO remains a challenge, as the leaching of the Sb dopant under severe anodic conditions may compromise the structural integrity of the material over time. In this context, the objective of this work was to systematically investigate the effect of varying the antimony content in ATO supports on the stability of iridium oxide-based catalysts (IrO_x/ATO). For this purpose, ATO supports with different Sb doping levels were synthesized, including undoped SnO₂ and ATO materials containing between 3% and 10% antimony. Subsequently, IrO_x catalysts were deposited onto these supports. Structural characterization indicated that the presence of Sb influences parameters such as the average crystallite size and the structural organization of the material. The results indicate that the stability of the support represents one of the main challenges for the development of supported materials intended for operation under severe anodic conditions. Higher antimony contents were found to promote dopant leaching processes, which may lead to the progressive degradation of the support over time. Therefore, the findings suggest that controlling the Sb doping level is an important factor in the development of ATO-based supports, requiring a balance between structural modification of the material and resistance to degradation under harsh operational conditions.

Keywords: green Hydrogen ; oxygen evolution reaction ; catalysts; electrochemical stability

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Representação de um eletrolisador por membrana de troca de prótons (PEMWE).	20
Figura 2.2 – Diagrama esquemático das vias para OER em meio ácido para a) AEM e b) LOM.	23
Figura 5.1 - Difratogramas de raios X das amostras de SnO ₂ , ATO e linha padrão de SnO ₂ .	35
Figura 5.2 - Isoterma de adsorção/dessorção dos suportes (a) SnO ₂ , (b) ATO 5% e (c) ATO 10%.	38
Figura 5.3 - Voltametria cíclica para (a) SnO ₂ , (b) ATO. em 50 mV·s ⁻¹ em eletrólito H ₂ SO ₄ 0.1 mol·L ⁻¹ , saturado por N ₂ .	41
Figura 5.4 - Micrografias de MET dos catalisadores. a) IrO _x /SnO ₂ , b) IrO _x /ATO 10%.	45
Figura 5.5 - Difratogramas de raios X dos catalisadores IrO _x /ATO e IrO _x .	47
Figura 5.6 – Curva de tendência do tamanho médio do cristalito dos catalisadores em função da concentração de Sb.	49
Figura 5.7 – Curvas de voltametria os eletrocatalisadores IrO _x e IrO _x /ATO. solução eletrolítica H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (a) cíclica e (b) varredura linear.	51
Figura 5.8 - Gráfico de estabilidade dos materiais depois de 3000 ciclos de CV.	56
Figura 5.9 – Comparativo entre as atividades de OER. (Linhas contínuas) antes de 3000 ciclos de CV e (linhas pontilhadas) depois de 3000 ciclos de CV, solução eletrolítica H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ .	59
Figura 5.10 – Dissolução eletroquímica online do catalisador IrO _x durante ciclos de potencial entre 1,1 e 1,6 V e medidos por SFC-ICP-MS.	60
Figura 5.11 – Dissolução eletroquímica online do catalisador IrO _x /SnO ₂ durante ciclos de potencial entre 1,1 e 1,6 V e medidos por SFC-ICP-MS.	63
Figura 5.12 – Dissolução eletroquímica online do catalisador IrO _x /ATO 5% durante ciclos de potencial entre 1,1 e 1,6 V e medidos por SFC-ICP-MS.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Classificação dos tipos de hidrogênio, tecnologias de produção, fontes, produtos, custo aproximado e emissões de CO ₂	16
Tabela 5.1 - Composição mássica dos suportes obtidos por EDS.	34
Tabela 5.2 - Valores de tamanho médio do cristalito para os suportes de SnO ₂ e ATO, determinado pela análise de DRX; resultados de área superficial e volume de poro, determinados pela análise BET.	36
Tabela 5.3 - Valores de cargas voltamétricas dos suportes e porosidade eletroquímica.	41
Tabela 5.4 – Composição mássica dos catalisadores IrO _x suportados obtidos por EDS.....	43

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

PEMWE	Membrana Eletrolisadora de Prótons (<i>Proton Exchange Membrane Water Electrolyzers</i>).
OER	Reação de Evolução de Oxigênio (<i>Oxygen Evolution Reaction</i>).
ATO	Dióxido de Estanho dopado com Antimônio.
SMR	Reforma de Metano a Vapor (<i>Steam Methane Reforming</i>).
CCS	Captura e Armazenamento de Carbono (<i>Carbon Capture and Storage</i>).
AWE	Eletrolisador de água alcalina (<i>Alkaline Water Electrolyzer</i>).
AEM	Membrana de troca aniônica (<i>Anion Exchange Membrane</i>).
SOEC	Célula de eletrólise de óxido sólido (<i>Solid Oxide Electrolysis Cell</i>).
MEA	Conjunto de eletrodo de membrana (<i>Membrane Electrode Assembly</i>).
HER	Reação de Evolução de Hidrogênio (<i>Hydrogen Evolution Reaction</i>).
AEM	Mecanismo de Evolução do Adsorvato (<i>Adsorbate Evolution Mechanism</i>).
LOM	Mecanismo de Oxigênio da Rede Cristalina (<i>Lattice Oxygen Mechanism</i>).
TDA	Tetradecilamina.
PTFE	Politetrafluoretileno.
DRX	Difração de Raios X.
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão.
EDX	Energia Dispersiva de Raios X.
BET	Brunauer-Emmett-Teller.
BJH	Barrett-Joyner-Halenda.
WE	Eletrodo de Trabalho (<i>Working Electrode</i>).
RHE	Eletrodo Reversível de Hidrogênio (<i>Reversible Hydrogen Electrode</i>).
CV	Voltametria Cíclica (<i>Cyclic Voltammetry</i>).
LSV	Voltametria de Varredura Linear (<i>Linear Sweep Voltammetry</i>).
ICP-MS	Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado.
ECSA	Área Eletroquimicamente Ativa.
TaTO	Dióxido de Estanho dopado com Tântalo.
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada.
FWHM	Largura a meia altura (<i>Full Width at Half Maximum</i>).
MSI	Interação Metal-Suporte (<i>Metal-Support Interaction</i>).

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO DE LITERATURA	15
2.1. Hidrogênio Verde	15
2.1.1. O Hidrogênio no contexto energético global	15
2.1.2. Tipos de Hidrogênio.....	16
2.1.3. Eletrólise da água	18
2.1.4. Eletrolisador por membrana de troca de prótons (PEMWE)	19
2.2. Reação de evolução de oxigênio (OER)	21
2.3. Suportes para catalisadores IrO _x	25
3. OBJETIVOS	28
3.1. Objetivo Geral	28
3.2. Objetivos específicos	28
4. METODOLOGIA	29
4.1. Materiais e métodos.....	29
4.1.1. Síntese dos suportes	29
4.1.2. Síntese dos catalisadores.....	30
4.1.3. Caracterizações físico-químicas	31
4.1.4. Caracterizações eletroquímicas.....	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1. Caracterização dos Materiais de Suporte	34
5.1.1. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)	34
5.1.2. Difração de Raios X (DRX)	35
5.1.3. Área Superficial Específica	38
5.1.4. Caracterização Eletroquímica.....	40
5.2. Caracterização dos Catalisadores IrO _x /ATO.....	43
5.2.1. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)	43
5.2.2. Microscopia de Eletrônica de Transmissão (MET)	44
5.2.3. Difração de Raios X (DRX)	46
5.2.4. Caracterização Eletroquímica.....	50
5.2.5. Estabilidade da OER	55
5.2.6. Estabilidade de dissolução eletroquímica	59
6. CONCLUSÕES	65
REFERÊNCIAS.....	66

1. INTRODUÇÃO

Desde o início do século XX, os combustíveis fósseis consolidaram-se como a principal fonte de energia global, impulsionando o crescimento econômico, a industrialização e o avanço tecnológico (LE *et al.*, 2024; SHANMUGAM, 2023). Atualmente, cerca de 88% da energia comercializada ainda provém dessas fontes (TUMALA; SALISU; NMADU, 2023). Entretanto, além de serem recursos finitos, seu uso intensivo tem contribuído significativamente para as mudanças climáticas, principalmente devido à emissão de gases de efeito estufa, como o dióxido de carbono (CO₂), principal responsável pelo aquecimento global (CHEN, 2024; LE *et al.*, 2024; REZAEI SADR; BAHRODO; TAGHIZADEH, 2022). Em 2023, por exemplo, as emissões globais de CO₂ atingiram 37,4 gigatoneladas métricas (Gt), refletindo o aumento contínuo da temperatura média do planeta (IEA, 2023; OLIVEIRA; BESWICK; YAN, 2021).

Nesse contexto, o hidrogênio verde, produzido sem emissão de CO₂, surge como uma alternativa promissora para reduzir a dependência de combustíveis fósseis e acelerar a transição energética (HOSSEINI; WAHID, 2016; INCER-VALVERDE *et al.*, 2023). Entre as rotas de produção, a eletrólise da água se destaca por sua eficiência e por não gerar subprodutos poluentes, promovendo a decomposição da água em hidrogênio e oxigênio por meio da aplicação de corrente elétrica (NAGAR *et al.*, 2023; OLIVEIRA; BESWICK; YAN, 2021).

Entre as tecnologias disponíveis, os eletrolisadores de membrana de troca protônica (Proton Exchange Membrane Water Electrolyzers – PEMWE) são considerados particularmente promissores para aplicações em larga escala. Esses sistemas podem operar sob altas pressões, permitindo a produção direta de hidrogênio comprimido, além de oferecerem elevada segurança operacional devido à separação eficiente dos gases produzidos (BABIC *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2021).

Um dos principais desafios desses dispositivos está associado à reação de evolução de oxigênio (Oxygen Evolution Reaction – OER), que ocorre no ânodo e apresenta cinética lenta, exigindo altos sobrepotenciais (SUEN *et al.*, 2017; SCHULER *et al.*, 2020). Nesse cenário, o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e

duráveis torna-se fundamental para viabilizar economicamente a produção de hidrogênio verde (LEE *et al.*, 2023).

Entre os materiais investigados, os metais nobres do grupo da platina (PGMs) são amplamente utilizados como catalisadores de referência. Em meio ácido, a atividade catalítica segue a tendência $Ru > Ir > Rh > Pd > Pt > Au$, enquanto a estabilidade apresenta ordem inversa $Pt > Rh > Ir > Au > Ru$ (MORIAU *et al.*, 2022). Dessa forma, irídio (Ir) e rutênio (Ru) são os metais mais empregados em catalisadores para OER por apresentarem um equilíbrio favorável entre atividade e estabilidade (LI *et al.*, 2024). No entanto, sua escassez e alto custo tornam necessária a otimização de seu uso, frequentemente por meio da dispersão de pequenas quantidades sobre suportes adequados (KOST *et al.*, 2024).

Nesse contexto, os óxidos metálicos têm sido amplamente investigados como materiais de suporte devido à sua elevada resistência à oxidação (OH *et al.*, 2016). Diferentemente dos suportes à base de carbono, que podem sofrer degradação em potenciais anódicos elevados (HARTIG-WEISS *et al.*, 2020), óxidos como ZrO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , Ti_4O_7 e SnO_2 apresentam maior estabilidade em condições oxidantes (CHA *et al.*, 2022; DHAWAN *et al.*, 2024). Entre eles, o óxido de estanho (SnO_2) destaca-se por sua estabilidade química e resistência à corrosão nas condições de operação de eletrolisadores PEM (KOST *et al.*, 2024). Entretanto, sua principal limitação é a baixa condutividade elétrica (10^{-6} – 10^{-1} $S \cdot cm^{-1}$), que depende da pureza e da temperatura (ZUCA; TERZI; ZAHARESCU, 1991).

Uma estratégia amplamente empregada para superar essa limitação é a dopagem do SnO_2 com antimônio (Sb), formando o óxido de estanho dopado com antimônio (ATO). Esse material apresenta propriedades adequadas para aplicações em ambientes severos, incluindo elevada estabilidade térmica e resistência química (HARTIG-WEISS *et al.*, 2020; MORIAU *et al.*, 2022; OH *et al.*, 2016). Embora outros dopantes, como índio (In), nióbio (Nb), tântalo (Ta) e flúor (F), também possam modificar as propriedades do SnO_2 , estudos indicam que o ATO permanece entre os suportes mais utilizados (MORIAU *et al.*, 2022). Por exemplo, Wang *et al.* (2009) observaram que amostras de SnO_2 dopadas com Nb ou Ta apresentam condutividade aproximadamente uma ordem de grandeza inferior à do ATO.

Apesar dessas vantagens, a estabilidade do ATO ainda representa um desafio importante. Estudos recentes indicam que a lixiviação de Sb pode ocorrer durante a operação, comprometendo gradualmente o desempenho do material. Cognard *et al.* (2017) observaram que a perda parcial de Sb durante testes de envelhecimento afeta a interação entre as nanopartículas metálicas e o suporte, resultando em redução da atividade catalítica. Esses resultados indicam que o papel do Sb na estabilidade e no desempenho dos catalisadores ainda não está completamente compreendido.

Diante disso, o presente trabalho investigou como a variação da concentração de Sb em suportes de ATO influencia as propriedades e a estabilidade de catalisadores à base de irídio. A partir da correlação entre características físico-químicas dos suportes e seu comportamento em meio ácido, busca-se contribuir para o desenvolvimento de materiais mais estáveis e eficientes para a produção de hidrogênio verde por eletrólise da água.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Hidrogênio Verde

2.1.1. O Hidrogênio no contexto energético global

O H₂ tem se destacado como uma das principais apostas para a transição rumo a um sistema energético mais limpo e sustentável. Cada vez mais, ele é visto como um vetor energético estratégico, capaz de reduzir a dependência global de combustíveis fósseis e apoiar metas de descarbonização (NNABUIFE *et al.*, 2025; TÜYSÜZ, 2023). Sua principal característica é a versatilidade: o hidrogênio pode ser utilizado tanto para armazenamento de energia em larga escala quanto para aplicações em transporte, processos industriais e geração de calor e eletricidade. Essa flexibilidade o posiciona como uma peça central na integração de fontes renováveis intermitentes, como solar e eólica, contribuindo para a segurança energética e para a estabilidade das redes elétricas (WANG *et al.*, 2025).

Em termos de demanda, estima-se que o consumo global de hidrogênio tenha atingido aproximadamente 95 milhões de toneladas (Mt) em 2022, com um crescimento médio anual próximo de 3% (TÜYSÜZ, 2023). As projeções indicam uma expansão expressiva: entre 140 e 170 Mt até 2030, e até 600 Mt em 2050, caso os

objetivos de neutralidade de carbono sejam alcançados (WANG *et al.*, 2025). Esses números refletem tanto o papel já consolidado do hidrogênio em setores tradicionais como refino e produção de fertilizantes quanto seu potencial de expansão em novas cadeias de valor (MIGLIAVACCA *et al.*, 2024).

Apesar dessas perspectivas, a literatura aponta desafios significativos. A maior parte do hidrogênio produzido hoje advém de fontes fósseis, especialmente do carvão, em processos altamente emissores de CO₂. Além disso, o alto custo da eletricidade renovável e dos equipamentos de eletrólise ainda limita a competitividade do chamado hidrogênio verde (IEA, 2022). Assim, o avanço dessa rota dependerá de inovação tecnológica, políticas públicas consistentes e estratégias de integração global (JARADAT *et al.*, 2024).

2.1.2. Tipos de Hidrogênio

O hidrogênio é classificado por “cores” que representam sua origem e impacto ambiental, ajudando a compreender melhor as diferenças entre as rotas tecnológicas de produção, conforme mostra a Tabela 2.1 (INCER-VALVERDE *et al.*, 2023; SHIVA KUMAR; LIM, 2022).

Embora a nomenclatura por cores ainda não seja padronizada, ela ajuda a distinguir o impacto ambiental e econômico de cada rota, reforçando o papel do hidrogênio verde como a solução de longo prazo mais sustentável (IEA, 2022).

Tabela 2.1 – Classificação dos tipos de hidrogênio, tecnologias de produção, fontes, produtos, custo aproximado e emissões de CO₂.

Cor do Hidrogênio	Tecnologia	Fonte	Produtos	Custo (\$ kg/H ₂)	Emissão de CO ₂
Marrom	Gasificação	Carvão marrom (lignito)	H ₂ + CO ₂	1,2 – 2,1	Alta (~20)
Preto	Gasificação	Carvão betuminoso	H ₂ + CO ₂	1,2 – 2,1	Alta (~20)
Cinza	Reforma a vapor	Gás natural	H ₂ + CO ₂ (liberado)	1,0 – 2,1	Média (~8,5)

Azul	Reforma a vapor + CCS	Gás natural	H ₂ + CO ₂ (capturado 85–95%)	1,5 – 2,9	Baixa (1 – 2,4)
Turquesa	Pirólise de metano	Gás natural	H ₂ + Carbono sólido	2,5 – 4,0	Baixa (~0,1 – 0,5)
Verde	Eletrólise	Água + energia renovável	H ₂ + O ₂	3,6 – 5,8	Mínima (≈0)
Musgo	Gaseificação + biodigestão anaeróbia + reformas catalíticas	Biomassa	H ₂	1,34 – 4,7	Mínima (≈0)
Branco	Extração Natural	Geológico ou Natural	H ₂	Não determinado	Mínima (≈0)
Roxo /Vermelho / Rosa	Eletrólise + energia nuclear	Água + energia nuclear	H ₂ + O ₂	3,0 – 5,0	Mínima (≈0)

Fonte: Adaptado de ARCOS; SANTOS, 2023; COSTA LIMA LEITE DE ALBUQUERQUE JUNIOR *et al.*, 2021; IEA, 2022; INCER-VALVERDE *et al.*, 2023; VIANA; DOS ANJOS, 2021.

Dentre todos, destacam-se os hidrogênios marrom, preto, cinza, azul e verde, porque representam as rotas de produção de hidrogênio mais difundidas, tecnicamente consolidadas e economicamente relevantes, além de abrangerem desde processos altamente emissores até alternativas totalmente renováveis (INCER-VALVERDE *et al.*, 2023). Os hidrogênios marrom e preto são produzidos pela gaseificação do carvão, liberando grandes quantidades de CO₂, cerca de 20 kg de CO₂ para cada 1 kg de H₂ (ANAND *et al.*, 2025; ARCOS; SANTOS, 2023). Apesar do alto impacto ambiental, ainda predominam em alguns países devido ao baixo custo do carvão e à infraestrutura já estabelecida.

Atualmente, o mais produzido no mundo é o hidrogênio cinza, esse é obtido pela reforma a vapor do metano (*Steam Methane Reforming* – SMR), sendo amplamente usado em refinarias e na indústria química. Entretanto, por não capturar o CO₂ gerado, essa rota emite cerca de 8,5 kg de CO₂ por kg de H₂ produzido (ARCOS; SANTOS, 2023; INCER-VALVERDE *et al.*, 2023; SHIVA KUMAR; LIM, 2022). Seu principal atrativo é o baixo custo e a maturidade tecnológica.

Já o hidrogênio azul, utiliza o mesmo processo do hidrogênio cinza, mas incorpora tecnologias de captura e armazenamento de carbono (*Carbon Capture and Storage* – CCS), reduzindo significativamente as emissões para algo entre 1 e 2,4 kg de CO₂ por kg de H₂ (ARCOS; SANTOS, 2023; OLIVEIRA; BESWICK; YAN, 2021). Apesar de ser considerado uma solução de transição, sua viabilidade ainda depende da eficiência e segurança dos sistemas de captura (HOWARTH; JACOBSON, 2021).

Finalmente o hidrogênio verde, é aquele produzido via eletrólise da água utilizando apenas energia renovável, esse processo não gera emissões diretas de CO₂ (KELVIN EDEM BASSEY; CHINEDU IBEGBULAM, 2023; SHIVA KUMAR; LIM, 2022). No entanto, o custo ainda é elevado entre US\$ 3,6 e 5,8 por kg, muito acima das rotas fósseis (INCER-VALVERDE et al., 2023; SHIVA KUMAR; LIM, 2022). Mesmo assim, é o principal candidato a sustentar a economia de baixo carbono no longo prazo (ARCOS; SANTOS, 2023).

2.1.3. Eletrólise da água

A eletrólise é atualmente o método mais consolidado para a produção de hidrogênio verde. Nesse processo, a água é decomposta em hidrogênio e oxigênio por meio da aplicação de corrente elétrica, preferencialmente proveniente de fontes renováveis (YANG et al., 2023). Existem quatro principais tipos de eletrolisadores:

- **Eletrolisadores alcalinos (*Alkaline Water Electrolyzer* – AWE):** Tecnologia já consolidada industrialmente, caracterizada pelo baixo custo, longa vida útil e operação simples. No entanto, apresenta limitações em densidade de corrente e menor compatibilidade com fontes renováveis intermitentes (ARCOS; SANTOS, 2023).
- **Eletrolisadores de membrana de troca aniônica (*Anion Exchange Membrane* – AEM):** Representam uma alternativa emergente ao combinar princípios da eletrólise alcalina com uma arquitetura baseada em membrana. Embora prometam reduzir custos ao evitar metais nobres, ainda enfrentam desafios significativos de estabilidade química e durabilidade da membrana aniônica (SHIVA KUMAR; LIM, 2022).
- **Células de eletrólise de óxido sólido (*Solid Oxide Electrolysis Cell* – SOEC):** Operam em temperaturas elevadas, o que permite alcançar eficiências muito

altas devido à menor demanda energética. Contudo, essas mesmas condições térmicas intensas aceleram processos de degradação, tornando a durabilidade o principal entrave à adoção ampla (ANAND *et al.*, 2025).

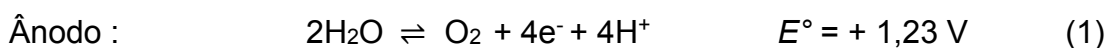
- **Eletrolisadores de membrana de troca protônica (PEMWE):** Apresentam alta eficiência, resposta dinâmica rápida e produção de hidrogênio de elevada pureza, características que favorecem sua integração com fontes renováveis variáveis. Apesar do desempenho superior, dependem de materiais nobres, o que aumenta custos (LEJEUNE *et al.*, 2024).

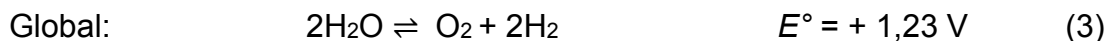
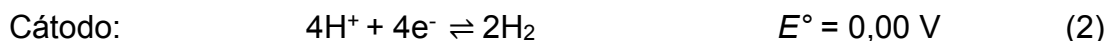
Apesar do potencial das diferentes rotas de eletrólise, a produção de hidrogênio ainda enfrenta barreiras associadas ao alto custo da eletricidade renovável e à necessidade de materiais catalíticos mais duráveis. Nesse contexto, os eletrolisadores PEMWE têm recebido atenção crescente por aliarem alta eficiência, resposta dinâmica rápida e produção de hidrogênio de grande pureza, características particularmente adequadas para operação acoplada a fontes renováveis. Esses atributos, somados aos desafios específicos relacionados aos catalisadores e à estabilidade dos componentes, justificam a relevância de aprofundar a discussão sobre a tecnologia PEMWE (RABASCALL; MIRLEKAR, 2023).

2.1.4. Eletrolisador por membrana de troca de prótons (PEMWE)

Os eletrolisadores de membrana de troca de prótons (PEMWE) têm se destacado nos últimos anos por reunirem três características vantajosas: alta eficiência, resposta rápida a variações de potência e boa compatibilidade com fontes renováveis intermitentes. No funcionamento desse tipo de célula (Figura 2.1), a água é oxidada no ânodo, formando oxigênio, enquanto os prótons atravessam a membrana e são reduzidos no cátodo para gerar hidrogênio através da reação de evolução de hidrogênio (*Hydrogen Evolution Reaction* – HER). A membrana atua como uma barreira seletiva, permitindo apenas a passagem de H^+ e mantendo separados os produtos das reações (RABASCALL; MIRLEKAR, 2023; KOJ *et al.*, 2025).

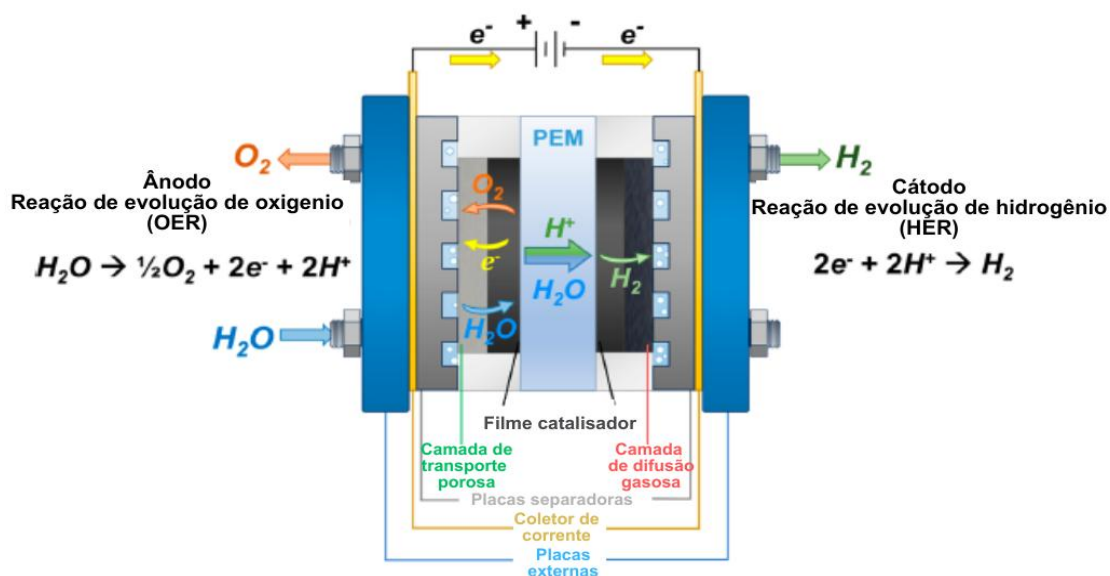
As reações envolvidas são apresentadas a seguir:





A literatura mais recente reforça as vantagens práticas desse tipo de eletrólise. Frassl (2024) destaca que eletrolisadores PEMWE em escala industrial conseguem acompanhar rapidamente oscilações típicas de energia solar e eólica, o que os torna muito atraentes para projetos de hidrogênio verde. Já Lejeune *et al.* (2024) chamam atenção para como o desempenho e a durabilidade da unidade eletroquímica (*Membrane Electrode Assembly* – MEA) dependem diretamente da arquitetura e dos materiais empregados, especialmente nos catalisadores e na membrana. Esses estudos, em conjunto, apontam que a tecnologia PEM tem amadurecido de forma consistente, combinando flexibilidade, bom rendimento e potencial de redução de custos.

Figura 2.1 – Representação de um eletrolisador por membrana de troca de prótons (PEMWE).



Fonte: Adaptado de WANG *et al.*, 2025.

Apesar dos avanços recentes, a tecnologia PEM ainda enfrenta obstáculos que limitam sua adoção em larga escala. O maior deles é o uso de irídio no ânodo, já que a OER em meio ácido exige materiais altamente resistentes e, até o momento, poucos substitutos apresentam desempenho comparável. Como consequência, o Ir, escasso

e caro, continua sendo essencial (STIBER *et al.*, 2022). A durabilidade também permanece um desafio, pois tanto os catalisadores quanto a membrana sofrem degradação sob altas densidades de corrente e condições corrosivas, o que reduz o desempenho ao longo do tempo (SONG *et al.*, 2023). Além disso, perdas relacionadas ao sobrepotencial e às resistências internas fazem com que, na prática, a eficiência de operação fique em torno de 70–80%, mesmo em sistemas comerciais (XIANG; PAPADANTONAKIS; LEWIS, 2016).

Nesse contexto, reduzir o consumo de Ir tornou-se uma prioridade. Uma abordagem promissora é a utilização de catalisadores com irídio altamente disperso, chegando, em alguns casos, ao nível de átomos isolados sobre suportes de óxidos de transição. Essa estratégia permite manter uma elevada atividade catalítica com quantidades muito menores de metal. Wei *et al.* (2025) demonstraram que átomos isolados de Ir ancorados em Co_3O_4 dopado com La operam por mais de 1000 horas sob condições de OER, mesmo com cargas metálicas extremamente baixas, enquanto Tran *et al.* (2024) observaram comportamento semelhante em catalisadores $\text{Ir}/\text{IrO}(\text{OH})_x$ suportados em TiO_2 . Revisões recentes apontam que sistemas baseados em átomos isolados, pequenos clusters ou partículas altamente dispersas representam uma rota sólida para reduzir custos sem comprometer a estabilidade em meio ácido (WANG; YANG; FENG, 2023).

A relevância dessas estratégias decorre da própria natureza da OER, que é a etapa com cinética mais lenta da célula e responsável por grande parte do consumo energético do processo. Assim, o desenvolvimento de catalisadores mais ativos e estáveis permanece fundamental para tornar a eletrólise PEM competitiva (LI *et al.*, 2024; WU *et al.*, 2023).

2.2. Reação de evolução de oxigênio (OER)

A reação de evolução de oxigênio é amplamente reconhecida como o principal gargalo cinético em PEMWE. Embora o potencial termodinâmico seja de 1,23 V, a reação envolve múltiplas etapas de transferência eletrônica e protônica, resultando em cinética lenta e exigindo sobrepotenciais elevados, o que compromete a eficiência global (FENG *et al.*, 2024; MA; MU, 2024; RONG *et al.*, 2025; WANG; SCHECHTER; FENG, 2023). Em meio ácido, essas limitações tornam-se ainda mais críticas devido

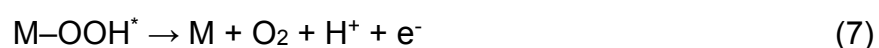
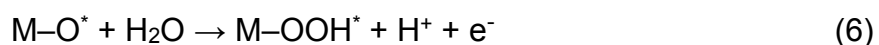
à forte corrosividade do ambiente, que acelera processos de dissolução e degradação dos catalisadores (MA; MU, 2023).

Apesar dos avanços recentes, o mecanismo da OER em condições ácidas permanece em debate, especialmente porque diferentes rotas reacionais podem prevalecer conforme o material, o potencial aplicado e o estado superficial real do catalisador (LIN; WANG; LI, 2023; RONG *et al.*, 2023). Essa falta de consenso indica que o progresso no campo depende tanto do desenvolvimento de novos materiais quanto de uma compreensão mecanística mais robusta que permita orientar o design racional de eletrocatalisadores (RONG *et al.*, 2025).

Nesse contexto, a literatura atual converge para dois modelos principais: o mecanismo de evolução por adsorbatos (AEM) e o mecanismo de oxigênio da rede (LOM). Ambos contam com amplo suporte teórico e experimental, mas diferem quanto à origem do oxigênio formado e às limitações que impõem à atividade catalítica (LIN *et al.*, 2023; WANG *et al.*, 2023). No entanto, nenhum deles consegue, isoladamente, explicar todas as observações experimentais disponíveis, o que mantém a discussão aberta e reforça a necessidade de investigar com mais detalhe o comportamento real da superfície catalítica sob operação.

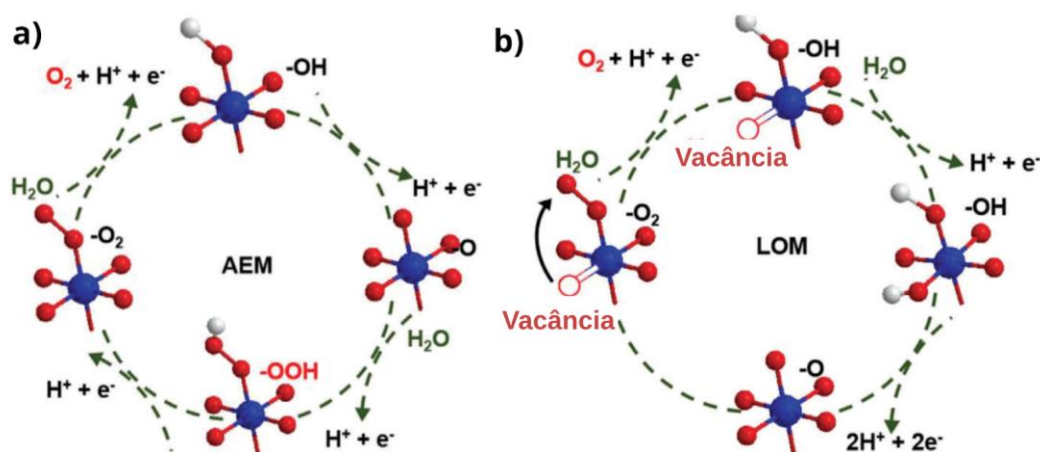
O mecanismo por etapas de adsorbato (*Adsorbate Evolution Mechanism* – AEM) permanece como o modelo clássico e mais amplamente aceito para descrever a OER, sobretudo em catalisadores à base de irídio (MA; MU, 2024; YOON; JU; KIM, 2023). Nesse modelo, a reação avança por quatro etapas acopladas de transferência de prótons e elétrons, envolvendo os intermediários OH*, O* e OOH* adsorvidos na superfície (MA; MU, 2024; WANG; SCHECHTER; FENG, 2023).

A Figura 2.2a apresenta esquematicamente o AEM, cujas etapas correspondem às Equações 4 a 7 (YOON; JU; KIM, 2023; WANG; SCHECHTER; FENG, 2023):



O asterisco indica espécies adsorvidas. No processo, duas moléculas de água são oxidadas para formar uma molécula de oxigênio, acompanhadas da formação de quatro prótons e quatro elétrons (YOON; JU; KIM, 2023).

Figura 2.2 – Diagrama esquemático das vias para OER em meio ácido para a) AEM e b) LOM.



Fonte: Adaptado de RONG *et al.*, 2023

Apesar de amplamente suportado por evidências experimentais e teóricas, o mecanismo AEM apresenta uma limitação intrínseca decorrente da forte correlação entre as energias de adsorção dos intermediários OH^* , O^* e OOH^* . Essa correlação impede a otimização independente dessas espécies e leva a um sobrepotencial teórico mínimo de aproximadamente 0,37 V, geralmente associado à etapa envolvendo o intermediário OOH^* , para catalisadores que seguem exclusivamente essa rota (QIN *et al.*, 2024). A identificação experimental das energias associadas a cada etapa da reação é dificultada pela alta reatividade e pela baixa estabilidade dos intermediários adsorvidos. Assim, métodos baseados em DFT tornaram-se essenciais para estimar energias de adsorção e determinar a etapa determinante da velocidade, oferecendo uma base teórica que complementa e orienta observações experimentais. (WANG; SCHECHTER; FENG, 2023). Ainda assim, alguns sistemas catalíticos apresentam desempenho superior ao limite previsto pelo AEM convencional, o que indica a possível participação de mecanismos alternativos, como rotas bifuncionais ou mecanismos envolvendo oxigênio da rede, capazes de contornar as restrições impostas pela correlação energética dos intermediários.

É nesse contexto que surge o mecanismo baseado na participação do oxigênio da rede (*Lattice Oxygen Mechanism* – LOM). Esse modelo foi proposto para explicar comportamentos que o AEM não descreve por completo. Em determinados óxidos, evidências experimentais mostram que parte do oxigênio liberado não deriva diretamente da água, mas sim do próprio oxigênio estrutural. Ensaios de marcação isotópica com ^{18}O registram a formação de moléculas como ^{18}O – ^{16}O e ^{18}O – ^{18}O (equações 8 a 12), reforçando a hipótese de envolvimento direto da rede cristalina (CHEN *et al.*, 2024; LIN; WANG; LI, 2023).



Apesar de possibilitar atividades superiores, o LOM traz desafios significativos. A remoção de oxigênio da rede gera vacâncias, podendo induzir reconstruções superficiais e até promover a dissolução de cátions, levando à degradação acelerada sob operação prolongada (KASIAN *et al.*, 2019; THAO *et al.*, 2024). Assim, o ganho em atividade costuma ser acompanhado de riscos à estabilidade estrutural.

Diante dessas limitações, diversas estratégias têm buscado conciliar a alta atividade típica do LOM com a estabilidade estrutural mais duradoura. Entre elas, destacam-se a dopagem seletiva, o confinamento de sítios ativos em matrizes mais robustas e reconstruções superficiais autolimitantes. No entanto, ainda há incertezas sobre a real eficiência dessas abordagens sob condições de operação (RONG *et al.*, 2025; QU *et al.*, 2021).

Quando comparados, fica claro que nenhum dos dois mecanismos resolve todos os desafios associados à OER. O AEM é conceitualmente coeso, mas limitado pelas relações de escalonamento (QIN *et al.*, 2024). O LOM, embora capaz de gerar maior atividade, compromete a estabilidade e ainda carece de validação conclusiva em condições realistas (YOON; JU; KIM, 2023). Até mesmo o IrO_2 rutilo, um dos materiais mais investigados, apresenta interpretações divergentes: alguns estudos

atribuem sua atividade predominantemente ao AEM (RONG *et al.*, 2023), enquanto outros sugerem participação considerável do oxigênio da rede (CHEN *et al.*, 2024). Essa falta de consenso evidencia a necessidade de técnicas *in situ/in operando* mais resolutivas, capazes de distinguir com precisão as rotas reacionais.

Assim, o avanço no entendimento da OER não depende da escolha exclusiva entre AEM e LOM. A tendência mais recente aponta que catalisadores de alto desempenho provavelmente operam por rotas híbridas, cuja predominância varia conforme as condições de operação e as características estruturais da superfície (LIN *et al.*, 2023; RONG *et al.*, 2023; WANG; SCHECHTER; FENG, 2023; YOON; JU; KIM, 2023). Nesse cenário, a integração entre simulações multiescala e técnicas de caracterização em condições *operando* será determinante para elucidar a dinâmica reacional com maior precisão (CHEN *et al.*, 2024). O desenvolvimento de novos materiais, capazes de combinar alta atividade e durabilidade semelhante ou superior ao irídio, continua sendo um dos maiores desafios para viabilizar a economia do hidrogênio em larga escala (RONG *et al.*, 2023; QIN *et al.*, 2024).

2.3. Suportes para catalisadores IrO_x

O desenvolvimento de catalisadores eficientes e duráveis para a OER em meio ácido representa um dos maiores desafios na viabilização comercial da eletrólise da água nos eletrolisadores PEM (LEE *et al.*, 2023). Os catalisadores à base de irídio e seus óxidos: IrO₂ (óxido cristalino) e IrO_x (óxido amorfo hidratado) representam o estado da arte da OER, uma vez que conciliam elevada atividade com notável estabilidade sob as condições altamente oxidantes e ácidas da eletrólise da água (WANG *et al.*, 2025; YANG *et al.*, 2025; ZHAO *et al.*, 2021).

Apesar dessas vantagens, o irídio é um metal extremamente escasso e de elevado custo, o que torna essencial o desenvolvimento de estratégias capazes de aumentar sua eficiência de uso e prolongar sua vida útil. (WANG; SCHECHTER; FENG, 2023). Entre essas estratégias, destaca-se o papel do suporte catalítico, que influencia diretamente a dispersão das nanopartículas de IrO_x, a condutividade elétrica do eletrodo e a estabilidade do sistema sob potenciais anódicos extremos (ISLAM *et al.*, 2024).

Diversos óxidos têm sido investigados como alternativas ao carbono, cujo uso é inviável em meio ácido. Entre eles, destacam-se TiO_2 , Nb_2O_5 e SnO_2 que apresentam boa tolerância à corrosão, embora sua baixa condutividade limite a eficiência eletrocatalítica quando não há grande quantidade de irídio disponível (HARTIG-WEISS *et al.*, 2020; LEE *et al.*, 2023). Nesse contexto, a utilização de óxidos condutores obtidos por dopagem tem se mostrado fundamental para superar essas limitações. Estudos recentes demonstram que esse tipo de suporte permite reduzir a quantidade de irídio sem prejudicar a atividade catalítica, o que é especialmente importante para sistemas de OER em meio ácido (Li *et al.*, 2022; ZHAO *et al.*, 2021).

A dopagem de SnO_2 com antimônio, formando o material conhecido como ATO, tem recebido destaque por melhorar significativamente a condutividade elétrica do suporte e por apresentar bons resultados quando empregado com IrO_2 (CHIANG; PU; WANG, 2023). Song *et al.* (2022) mostraram que a incorporação de nióbio em SnO_2 atinge condutividade adequada mesmo com teores moderados de dopante e permite obter atividade comparável à de IrO_2 , porém com menor quantidade de irídio. O TiO_2 dopado também tem sido amplamente investigado. Fang *et al.* (2023) estudaram diferentes dopantes metálicos e observaram que a inserção de tungstênio resultou no melhor equilíbrio entre condutividade, interação metal-suporte e estabilidade. De forma complementar, Li *et al.* (2022) demonstraram que a dopagem de TiO_2 com nitrogênio promove vacâncias de oxigênio que ampliam a condutividade e fortalecem a ancoragem de IrO_2 . Esses resultados reforçam que a engenharia de dopagem, envolvendo diferentes tipos de dopantes, constitui uma ferramenta poderosa para aumentar a atividade e a durabilidade de catalisadores à base de irídio.

Nos suporte ATO, a substituição parcial de Sn^{4+} por Sb^{5+} aumenta a densidade de elétrons na banda de condução e reduz a resistividade elétrica, o que resulta em melhora significativa na condução eletrônica do suporte (LEKSHMY; JOY, 2015). Estudos recentes também sugerem que a co-dopagem com outros elementos, como alumínio, pode ajustar propriedades elétricas e ópticas, abrindo novas possibilidades para o desenvolvimento de suportes ainda mais eficientes (WANG *et al.*, 2025).

Além de proporcionar boa condutividade, o ATO favorece a ancoragem de IrO_2 e cria uma interface eletronicamente ativa que atua diretamente na eficiência catalítica. A interação entre o suporte e o irídio facilita a transferência de carga e ajusta

o estado de oxidação do irídio, estabilizando espécies parcialmente reduzidas que apresentam desempenho superior na OER (HARTIG-WEISS *et al.*, 2020). Oh *et al.* (2015) sintetizaram ATO mesoporoso utilizando tetradecilamina (TDA) como agente estruturante e reportaram alta área superficial, dopagem homogênea e excelente estabilidade térmica, características que favorecem sua aplicação como suporte catalítico.

Vários estudos recentes reforçam essa compreensão. Ali Khan *et al.* (2024) empregaram uma rota poliólica assistida por micro-ondas para sintetizar Ir/ATO e observaram que a interface entre Ir e ATO mantém o irídio em estados de valência mais baixos, o que se traduz em atividade elevada e notável retenção de desempenho sob condições típicas de operação de eletrolisadores PEM. Yang *et al.* (2025) sintetizaram ATO poroso com alta concentração de vacâncias de oxigênio e verificaram que esse suporte promove forte interação com IrO₂, permitindo alcançar elevadas densidades de corrente mesmo com carregamentos muito baixos de irídio. Esquius *et al.* (2024) confirmaram ainda que a dopagem adicional da estrutura Ir/ATO com níquel ajuda a ajustar o estado eletrônico do irídio, mantendo a atividade mesmo com menor quantidade de metal nobre.

Apesar dessas contribuições, a estabilidade de catalisadores IrO_x suportados em ATO ainda representa um desafio importante. Da Silva *et al.* (2020) observaram que, embora o IrO_x suportado em diferentes suportes de SnO₂ apresentem atividades semelhantes em meio ácido, quando suportado em ATO costuma exibir maior dissolução tanto do irídio quanto do estanho durante ciclos acelerados de envelhecimento. Em um estudo abrangente, da Silva *et al.* (2021) verificaram que catalisadores suportados tendem a apresentar maior atividade inicial, mas menor estabilidade quando comparados a materiais não suportados. Gollasch *et al.* (2023) reforçaram que a durabilidade depende fortemente da rota de síntese e da qualidade da interface entre o suporte e o IrO₂, destacando que técnicas capazes de melhorar a aderência e reduzir a aglomeração resultam em desempenho mais estável. Esses resultados demonstram que, para que o ATO seja aplicado em eletrolisadores PEM, é essencial otimizar a interação metal-suporte e mitigar a dissolução tanto do irídio quanto do próprio suporte em meio ácido.

De forma geral, a literatura reconhece o ATO como um dos suportes mais promissores para catalisadores à base de IrO_x em meio ácido, pois combina eficiência no uso do irídio com boa condutividade elétrica. Mesmo assim, a busca por suportes mais estáveis e economicamente viáveis permanece crucial para o avanço de eletrolisadores PEM duráveis. Estratégias como co-dopagem, modificação da interface Ir/ATO e estudos operando em condições *in situ* são fundamentais para compreender e controlar os mecanismos de degradação envolvidos..

A partir dessa discussão, torna-se evidente que a principal limitação do ATO está relacionada à sua estabilidade intrínseca sob potenciais elevados, especialmente devido à lixiviação do dopante e à consequente perda de condutividade e interação eletrônica com o irídio. Essa limitação compromete a durabilidade e dificulta a compreensão completa de como o suporte influencia o comportamento eletrônico do catalisador durante a operação. Nesse contexto, o presente trabalho busca investigar de forma sistemática como diferentes concentrações de Sb influenciam na atividade e estabilidade de catalisadores de óxido de irídio suportados (IrO_x/ATO). A partir da correlação entre propriedades físico-químicas e desempenho eletroquímico, este estudo contribui para esclarecer se o teor de antimônio influenciam na manutenção da atividade catalítica. Os resultados obtidos oferecem subsídios importantes para o desenvolvimento racional de suportes mais robustos e para a superação das limitações identificadas na literatura, aproximando o ATO e suas variações modificadas de uma aplicação estável e economicamente viável em eletrolisadores PEMWE.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Investigar catalisadores de óxido de irídio (IrO_x) suportados em óxido de estanho dopado com antimônio (ATO) para a reação de evolução de oxigênio, com foco na produção de hidrogênio. Buscou-se compreender como diferentes teores de dopagem de antimônio influenciam o desempenho e a estabilidade eletrocatalítica dos materiais obtidos, visando o desenvolvimento de sistemas mais eficientes e duráveis para a reação de evolução de oxigênio (OER).

3.2. Objetivos Específicos

- Síntese dos suportes de ATO com diferentes teores de antimônio;
- Síntese dos catalisadores suportados IrO_x/ATO ;
- Caracterização físico-químicas destinadas a investigar estrutura, morfologia, composição nominal;
- Avaliação da atividade e a estabilidade eletroquímica dos catalisadores na reação de evolução de oxigênio, utilizando uma célula de três eletrodos;
- Estabelecer uma correlação entre as propriedades físico-químicas e o desempenho eletrocatalítico dos materiais em função do teor de dopagem, de modo a identificar os fatores que governam a estabilidade e a eficiência dos catalisadores estudados.

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais e métodos

4.1.1. Síntese dos suportes

O suporte de SnO_2 foi sintetizado conforme o procedimento descrito por Oh *et al.* (2015). Inicialmente, 1,28 g de oleilamina (70%, Sigma-Aldrich) foi adicionada a uma solução contendo 65 mL de etanol e 160 mL de água deionizada, sob agitação constante por 3 h. Em seguida, uma solução composta por 20 mL de etanol e 5,21 g de cloreto de estanho (IV) (98%, Sigma-Aldrich) foi adicionada à suspensão inicial de oleilamina, mantendo-se a agitação constante por 1 h.

A suspensão branca resultante foi submetida a refluxo a 80 °C por 48 h e, posteriormente, resfriada até a temperatura ambiente. O precipitado formado foi separado por centrifugação a 4000 rpm durante 20 minutos e lavado com água deionizada.

O material obtido foi disperso em 20 mL de água deionizada e transferido para um reator de aço inoxidável, contendo uma câmara interna de politetrafluoretileno (PTFE), e submetido a tratamento hidrotérmico a 120 °C por 24 h. O óxido resultante

foi filtrado, lavado com etanol e, por fim, calcinado a 400 °C por 3 h em atmosfera de ar.

Já os suportes de ATO, com diferentes teores de Sb, foram sintetizados a partir de proporções distintas do precursor de antimônio. A suspensão inicial de oleilamina, etanol e água foi preparada da mesma forma empregada na síntese do SnO₂. Em seguida, uma solução contendo 20 mL de etanol, 4,79 g de cloreto de estanho (IV) (98%, Sigma-Aldrich) e acetato de antimônio (99,99%, Sigma-Aldrich) foi adicionada à suspensão de oleilamina sob agitação constante. As amostras foram obtidas com diferentes teores de dopagem de antimônio na composição final, variando entre 3%, 5%, 7% e 10%, de acordo com as respectivas massas de 0,16 mg, 0,48 mg, 0,64 mg e 0,80 mg de acetato de antimônio. Após a adição dos precursores, o processo de síntese seguiu as mesmas etapas descritas para o SnO₂, incluindo o refluxo a 80 °C por 48 horas, a centrifugação, a lavagem com água deionizada, o tratamento hidrotérmico a 120 °C por 24 horas e, por fim, a calcinação a 400 °C por 3 horas em atmosfera de ar.

4.1.2. Síntese dos catalisadores

O óxido de irídio hidratado, IrO_x, suportado em ATO foi sintetizado pelo método hidrotérmico, utilizando hidrólise básica, conforme descrito por Bestaoui e Prouzet (1997). Inicialmente, uma solução precursora de irídio foi preparada pela dissolução de 5 g de H₂IrCl₆·xH₂O (99,99%, Sigma-Aldrich) em 100 mL de água deionizada. Em seguida, 5,62 mL de uma solução de LiOH 1 mol·L⁻¹ (98%, Sigma-Aldrich) foram adicionados a 1,6 mL da solução precursora de irídio, sob agitação constante, de modo a atingir uma razão de hidrólise [OH⁻]/[Cl⁻] = 6.

Posteriormente, 102 mg do suporte à base de SnO₂ foram adicionados à solução de irídio, de forma a obter uma carga metálica de 25% em massa de irídio. O volume total da mistura foi ajustado para 50 mL e a suspensão resultante foi mantida sob agitação por 3 h. Em seguida, o sistema foi transferido para uma câmara de PTFE inserida em autoclave de aço inoxidável e submetido a tratamento hidrotérmico a 180 °C por 24 h.

O sólido obtido foi separado por centrifugação a 4000 rpm durante 20 minutos e, posteriormente, seco em estufa a 60 °C por 1 h, resultando no catalisador IrO_x/ATO.

4.1.3. Caracterizações físico-químicas

A estrutura cristalina e o padrão de difração das partículas foram determinados por difração de raios X (DRX), utilizando um equipamento Bruker D8 DISCOVER equipado com fonte de Cu K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). As análises foram realizadas na faixa de 2θ entre 10° e 90° .

A partir dos difratogramas de raios X, é possível estimar parâmetros estruturais dos suportes, entre os quais se destaca o tamanho médio do cristalito, calculado pela equação de Scherrer, conforme a Equação 13 (ELAMIN; INDUMATHI; RANJITH KUMAR, 2023; ŠIMONOVÁ; PABST; CIBULKOVÁ, 2021):

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (13)$$

onde D é o tamanho médio do cristalito, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, k é uma constante de proporcionalidade igual a 0,9 assumindo que o formato do cristalito seja esférico, β é a largura à meia altura do pico de difração, θ é o ângulo de difração de Bragg, em radiano. O cálculo foi realizado a partir do pico mais intenso, correspondente ao plano (110) (KIM; CHOI; CHOI, 2016). A largura à meia altura foi obtida por ajuste de função Pseudo-Voigt 1 aplicada ao pico de reflexão principal.

A morfologia e o tamanho das partículas foram avaliados por microscopia eletrônica de transmissão (MET), empregando um microscópio JEOL JEM2100 operando a 200 kV. As imagens obtidas permitiram observar a distribuição e a forma das nanopartículas, bem como estimar o tamanho médio das mesmas.

A composição elementar dos materiais foi analisada por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), acoplada a um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) modelo JEOL JSM 7200F, equipado com sistema EDX modelo XFLASH 6-60 (Bruker®).

A área superficial específica e o volume de poros dos suportes à base de SnO₂ foram determinadas por isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, obtidas em um analisador Nova 600 Series (Anton Paar). A área superficial específica foi calculada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), enquanto o volume de poros foi determinado segundo o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

4.1.4. Caracterizações eletroquímicas

Os testes eletroquímicos foram realizados em uma célula de vidro de três eletrodos. Como eletrodo de trabalho utilizou-se um eletrodo de carbono vítreo, com área geométrica de 0,196 cm²; uma haste de grafite foi empregada como eletrodo auxiliar e um eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) foi utilizado como eletrodo de referência. A solução eletrolítica consistiu em H₂SO₄ 0,1 mol·L⁻¹.

A tinta catalítica foi preparada pela dispersão de 4,10 mg do pó catalítico e 15 µL de Nafion® (5% m/m) em 1 mL de água ultrapura. A suspensão resultante foi submetida a banho ultrassônico por 30 minutos para garantir uma boa homogeneização. O eletrodo de trabalho foi preparado através da deposição de um volume adequado da tinta catalítica sobre a sua superfície, de modo que a carga metálica de irídio fosse de 75 µg·cm⁻².

Os materiais sintetizados foram caracterizados eletroquimicamente através de medidas de voltametria cíclica (CV) em um potenciostato Autolab PGSTAT302N Metrohm, na faixa de potencial entre 0 e 1,2 V, com velocidade de varredura de 50 mV·s⁻¹. As análises da reação de evolução de oxigênio (OER) foram conduzidas por voltametria linear (LSV) na faixa de 1,1 a 1,6 V, com velocidade de varredura de 5 mV·s⁻¹.

Para determinação da carga voltamétrica total (q_T^*), foram realizadas CV entre 0,1 a 1,1 V vs. RHE com velocidades de varredura variando entre 5 e 2000 mV·s⁻¹. Essa carga, associada à área superficial total, foi determinada pela extrapolação linear de $(q^*)^{-1}$ em função de $v^{1/2}$ no limite $v \rightarrow 0$, conforme a Equação 14 (MONTILLA *et al.*, 2004; OH *et al.*, 2015):

$$(q^*)^{-1}(v) = (q_T^*)^{-1} + kv^{1/2} \quad (14)$$

A carga externa (q_o^*), correspondente aos sítios mais acessíveis, foi obtida por extrapolação linear de $q^*(v)$ em função de $v^{-1/2}$ no limite $v \rightarrow \infty$, de acordo com a Equação 15:

$$(q^*)(v) = (q_o^*) + k'v^{-1/2} \quad (15)$$

A carga interna (q_i^*) associada aos sítios menos acessíveis do material, foi determinada pela diferença entre q_T^* e q_o^* , segundo a Equação 16:

$$q_T^* = q_o^* + q_i^* \quad (16)$$

Os valores de porosidade eletroquímica obtidos através da equação 17. Essa porosidade é definida pela razão entre a carga interna e a carga total (MONTILLA *et al.*, 2004):

$$\text{Porosidade eletroquímica} = q_i/q_T \quad (17)$$

A estabilidade à dissolução dos catalisadores suportados de IrO_x/ATO foi avaliada por meio de uma célula de fluxo de três eletrodos com varredura acoplada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (SFC–ICP–MS, PerkinElmer NexION 350X), no Helmholtz Institute Erlangen-Nürnberg (HI ERN). Um bastão de grafite e um eletrodo de referência Ag/AgCl (3 mol L⁻¹) foram utilizados como eletrodos contra e de referência, respectivamente. As medições foram realizadas em solução de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (Merck) purgada com argônio, a 25 °C, e todos os potenciais foram convertidos para a escala do eletrodo reversível de hidrogênio (RHE).

A calibração do ICP–MS foi realizada diariamente utilizando soluções padrão contendo 0–5 ppb dos analitos de interesse. A dissolução de irídio, estanho e antimônio foi monitorada pelos seus respectivos isótopos: ¹⁹³Ir, ¹¹⁸Sn e ¹²¹Sb.

As tintas catalíticas preparadas para o sistema de três eletrodos foram depositadas por gotejamento sobre um suporte de carbono vítreo, resultando em uma carga metálica de aproximadamente 0,5 µg de Ir por *spot* de ~1 mm de diâmetro.

Dois protocolos eletroquímicos foram aplicados para avaliar a estabilidade dos catalisadores:

- i) Pulsos galvanostáticos: cinco etapas entre 0 e 1 mA cm⁻², cada uma mantida por 300 s.
- ii) Sequência de voltametria cíclica (CV): um pré-condicionamento de 300 s a 1,1 V, seguido por três ciclos de CV entre 1,1–1,6 V a 50 mV s⁻¹. Após

novo período de 300 s a 1,1 V, foram registrados 1000 ciclos de CV no mesmo intervalo de potencial a 400 mV s^{-1} , finalizando com mais um período de 300 s a 1,1 V e três ciclos finais de CV a 50 mV s^{-1} .

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos Materiais de Suporte

5.1.1. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

A composição mássica dos materiais suporte é apresentada na Tabela 5.1. A análise por EDS evidenciou que os suportes sintetizados apresentam teores de antimônio compreendidos entre 3 e 10%, em concordância com as composições nominais estabelecidas para cada material. Essa concordância indica que o procedimento de síntese empregado promoveu uma incorporação efetiva do Sb à matriz de SnO_2 , sem perdas significativas.

Tabela 5.1 - Composição mássica dos suportes obtidos por EDS.

% Massa			
Suporte	Sn	Sb	O
SnO_2	81 ± 2		19 ± 2
ATO 3%	74 ± 2	3 ± 0	23 ± 2
ATO 5%	75 ± 1	5 ± 0	20 ± 1
ATO 7%	71 ± 1	7 ± 0	22 ± 1
ATO 10%	74 ± 0	10 ± 0	17 ± 1

Embora os valores de Sb medidos por EDS sejam consistentes com as composições nominais, é necessário discutir as implicações funcionais dessa faixa de dopagem. A literatura relata, de forma recorrente, que a condutividade elétrica do ATO apresenta comportamento não linear em função do teor de Sb. A introdução inicial do dopante promove um aumento significativo da condutividade, que pode atingir valores da ordem de $5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ em composições otimizadas, alcançando um máximo em teores moderados de Sb (5 - 10%), conforme reportado por Macario *et al.* (2022) e Kim *et al.*

(2020). Entretanto, quando o teor de Sb ultrapassa esse intervalo, a condutividade tende a estabilizar ou até mesmo diminuir. Esse decréscimo em teores elevados é geralmente associado a mecanismos de compensação eletrônica, à geração de defeitos estruturais que reduzem a mobilidade dos portadores de carga e ao surgimento de fases secundárias ou segregação superficial do dopante (LUO *et al.*, 2015).

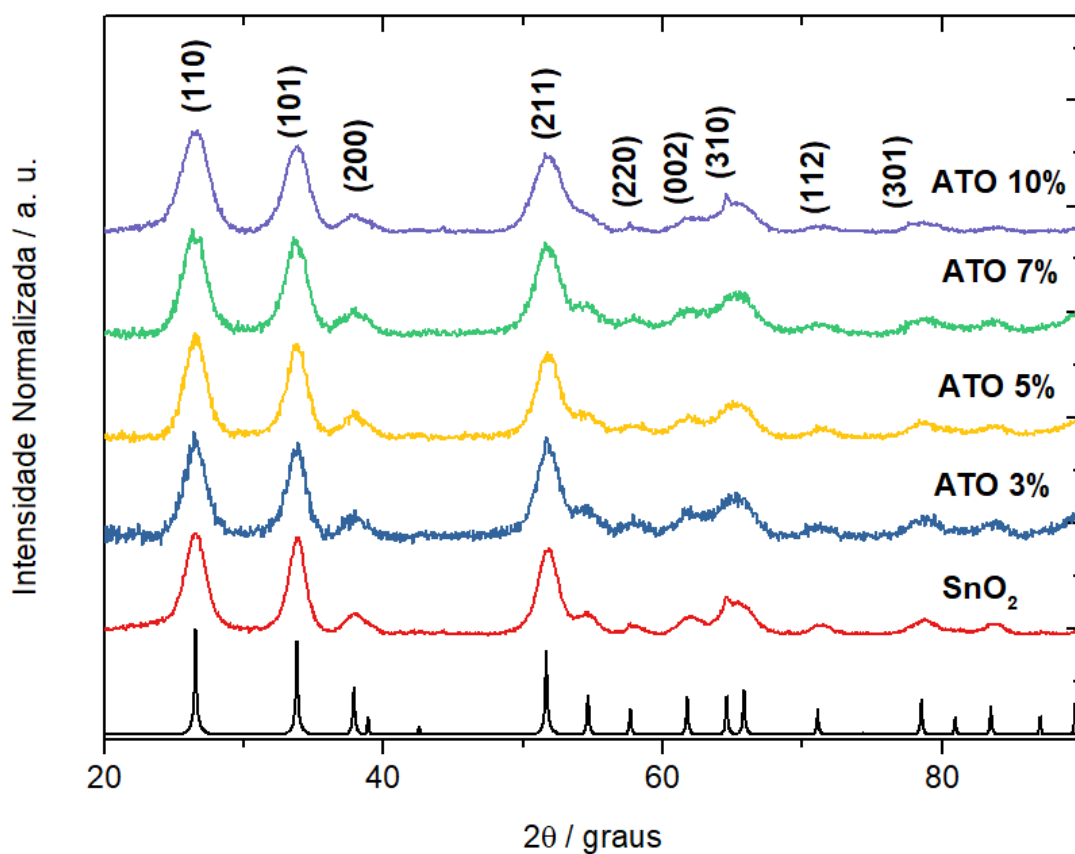
A solubilidade efetiva de Sb em SnO_2 depende fortemente da rota de síntese, do tratamento térmico e da morfologia; portanto, o limite entre dopagem e formação de fases segregadas não é universal e costuma variar entre trabalhos. Estudos de caracterização combinada mostraram segregação de Sb em superfícies e formação de domínios enriquecidos em Sb quando o teor nominal é maior que 15% em massa, o que compromete tanto a condutividade de longo alcance quanto a estabilidade eletroquímica (STROPPIA *et al.*, 2011).

Do ponto de vista da estabilidade eletroquímica, a presença de fases segregadas ou de uma distribuição não homogênea de Sb está associada a maior suscetibilidade à lixiviação do dopante sob condições anódicas, com consequente perda de portadores e degradação da condutividade do suporte, esse processo tem implicações práticas, reduzindo a condução do suporte, afetando a atividade e favorecendo a alteração da durabilidade do catalisador (FENG *et al.*, 2022).

5.1.2. Difração de Raios X (DRX)

Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas e do SnO_2 padrão (COD 1534785) são apresentados na Figura 5.1. Todos os picos de difração podem ser indexados à estrutura tetragonal de cassiterita do SnO_2 (ZHONG *et al.*, 2012). A ausência de reflexões adicionais associadas a óxidos de antimônio indica que os íons de Sb foram incorporados à rede cristalina do SnO_2 por substituição dos cátions Sn^{4+} (ZHANG; GAO, 2004; ZHONG *et al.*, 2012), não havendo evidências de segregação de fases secundárias. Os valores de 2θ obtidos estão em concordância com aqueles reportados por Balasubramanian e Venkatachari (2019).

Figura 5.1 - Difratogramas de raios X das amostras de SnO_2 , ATO e linha padrão de SnO_2 .



Fonte: O autor.

Tabela 5.2 - Valores de tamanho médio do cristalito para os suportes de SnO₂ e ATO, determinado pela análise de DRX; resultados de área superficial e volume de poro, determinados pela análise BET.

Amostra	D (nm)	Área Superficial (m ² ·g ⁻¹)	Volume de Poro (cm ³ ·g ⁻¹)
SnO ₂	4,8	114,4	0,10
ATO 3%	4,2	130,1	0,12
ATO 5%	4,4	121,9	0,11
ATO 7%	4,1	145,0	0,10
ATO 10%	3,8	161,1	0,11

Os valores médios de tamanho de cristalito dos suportes sintetizados são apresentados na Tabela 5.2. Para o material não dopado, o tamanho estimado é de 4,8 nm, valor compatível com o reportado por Oh *et al.* (2015), que observaram cristalitos entre 2,3 e 6,8 nm. Resultados semelhantes também aparecem em outros estudos, que situam o tamanho médio de cristalito do SnO₂ na faixa de 2,4 a 5,4 nm (GABER *et al.*, 2014; KIM; CHOI; CHOI, 2016; RISTIĆ *et al.*, 2002). A concordância entre esses valores reforça que o procedimento de síntese adotado é eficaz, produzindo SnO₂ nanocristalino com dimensões coerentes com aquelas amplamente descritas na literatura.

Para os materiais dopados, os tamanhos de cristalito variam entre 3,8 e 4,2 nm, permanecendo ligeiramente inferiores aos do SnO₂ não dopado. Nota-se, portanto, uma tendência de redução do tamanho médio do cristalito com o aumento do teor de Sb. Esse comportamento também foi observado por Zhang e Gao (2004), que relataram a diminuição dos cristalitos em sistemas ATO quando maiores concentrações de dopante eram incorporadas à matriz.

A literatura corrobora amplamente essa tendência, indicando que o incremento de Sb no SnO₂ geralmente resulta em menores tamanhos de cristalito estimados pelo método de Scherrer, tanto em filmes finos quanto em pós nanométricos (ANSARI *et al.*, 2025; BENRABAH *et al.*, 2011; GUPTA *et al.*, 2013). Esse efeito é classicamente atribuído ao papel do Sb como inibidor do crescimento de grãos.

Segundo Macario *et al.* (2022), parte desse comportamento decorre da segregação preferencial do Sb nos contornos de grão, fenômeno que diminui a mobilidade de fronteira e restringe o crescimento cristalino durante a calcinação. Os autores destacam que o aumento da fração de íons Sb³⁺ na superfície intensifica esse efeito de bloqueio, resultando na formação de partículas menores e com maior microtensão interna.

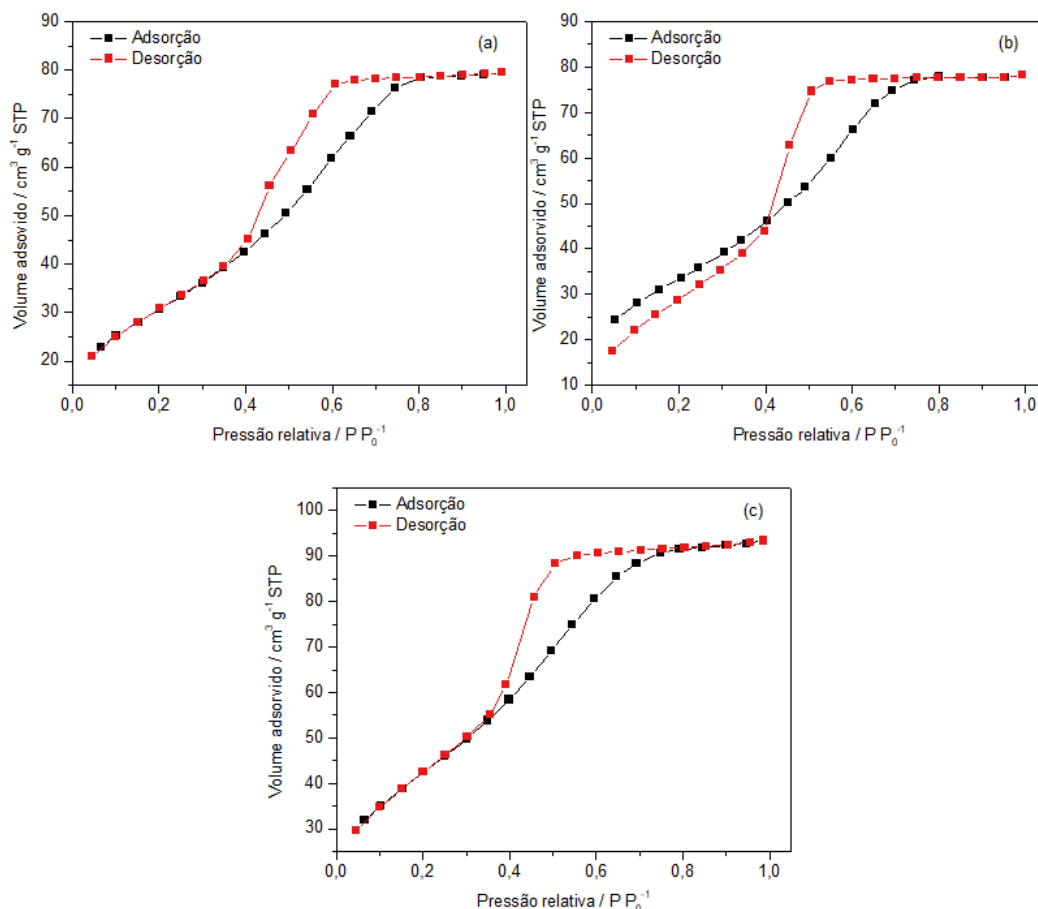
Dessa forma, a redução progressiva do tamanho de cristalito com o aumento do teor de Sb, corroborada por diversos estudos, confirma que a dopagem exerce papel decisivo na modulação da microestrutura do SnO₂. Os resultados obtidos neste trabalho se mostram plenamente consistentes com mecanismos já estabelecidos na literatura, como a geração de microtensão na rede e a inibição do crescimento de grão

por segregação do dopante, evidenciando que a rota sintética adotada incorporou Sb de maneira eficaz e controlada. Assim, os suportes produzidos apresentam características estruturais bem definidas e adequadas às etapas subsequentes de caracterização e avaliação eletrocatalítica.

5.1.3. Área Superficial Específica

A Figura 5.2 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para o SnO_2 e os suportes ATO, analisadas pela técnica de Brunauer–Emmett–Teller (BET) (MOHAMED *et al.*, 2018). A isoterma correspondente ao SnO_2 é classificada pela IUPAC como tipo IV com histerese H1 (GREGG; SING, 1982; VYAWAHARE *et al.*, 2022), característica de materiais mesoporosos com distribuição relativamente uniforme de poros cilíndricos ou esferoidais. Esse comportamento confirma a presença predominante de mesoporos no material.

Figura 5.2 - Isoterma de adsorção/dessorção dos suportes (a) SnO_2 , (b) ATO 5% e (c) ATO 10%.



Fonte: O autor.

A forma da isoterma obtida para o SnO₂ está em concordância com a reportada por Oh *et al.* (2015), que observaram curvas do tipo IV em diferentes rotas de síntese de SnO₂ evidenciando que a mesoporosidade é uma característica intrínseca desse óxido, independentemente do método de preparação.

De modo análogo, as isotermas dos suportes ATO também são classificadas como do tipo IV, segundo a nomenclatura da IUPAC (GREGG; SING, 1982; VYAWAHARE *et al.*, 2022). As curvas obtidas apresentam o mesmo perfil descrito por Gurrola *et al.* (2013) e Khan *et al.* (2023), que relataram isotermas semelhantes para amostras de ATO.

Os dados de área superficial específica e de volume total de poros apresentados na Tabela 5.2 evidenciam que os suportes sintetizados possuem características físicas compatíveis com materiais mesoporosos. O SnO₂ apresentou área superficial de 114,4 m²·g⁻¹ e volume de poros de 0,10 cm³·g⁻¹, valores que se encontram dentro do intervalo reportado para SnO₂ mesoporoso obtido por rotas combinada de moldagem com template e hidrotérmico ou via métodos de precipitação, usualmente entre 100 e 290 m²·g⁻¹ e volumes de poros na faixa de 0,08 a 0,27 cm³·g⁻¹ (GABER *et al.*, 2014; OH *et al.*, 2015). A proximidade entre os valores obtidos e os reportados para SnO₂ de alta área superficial demonstra que o método empregado foi eficaz para gerar uma matriz porosa.

Para os suportes ATO, observou-se um pequeno aumento na área superficial específica, que variou entre 130,1 e 161,1 m²·g⁻¹. Volosin *et al.* (2011) demonstraram que a dopagem com Sb, quando realizada a partir de redes inorgânicas/orgânicas interpenetradas, produz ATO com áreas superficiais próximas de 100 m²·g⁻¹ e distribuição de poros bem definida. Valores semelhantes foram obtidos por Sharma *et al.* (2013), que sintetizaram ATO com áreas superiores a 90 m²·g⁻¹, preservando uma estrutura mesoporosa. Embora os valores reportados nesses trabalhos sejam ligeiramente inferiores aos observados no presente estudo, o comportamento do material é consistente; a presença de Sb não compromete e pode até favorecer a formação de uma estrutura porosa altamente acessível. Estudos mais recentes também corroboram a elevada área superficial observada nos materiais sintetizados. Aqeel *et al.* (2023) obtiveram ATO mesoporoso com alta área superficial, ressaltando

que a dopagem com Sb pode estabilizar estruturas porosas durante o tratamento térmico.

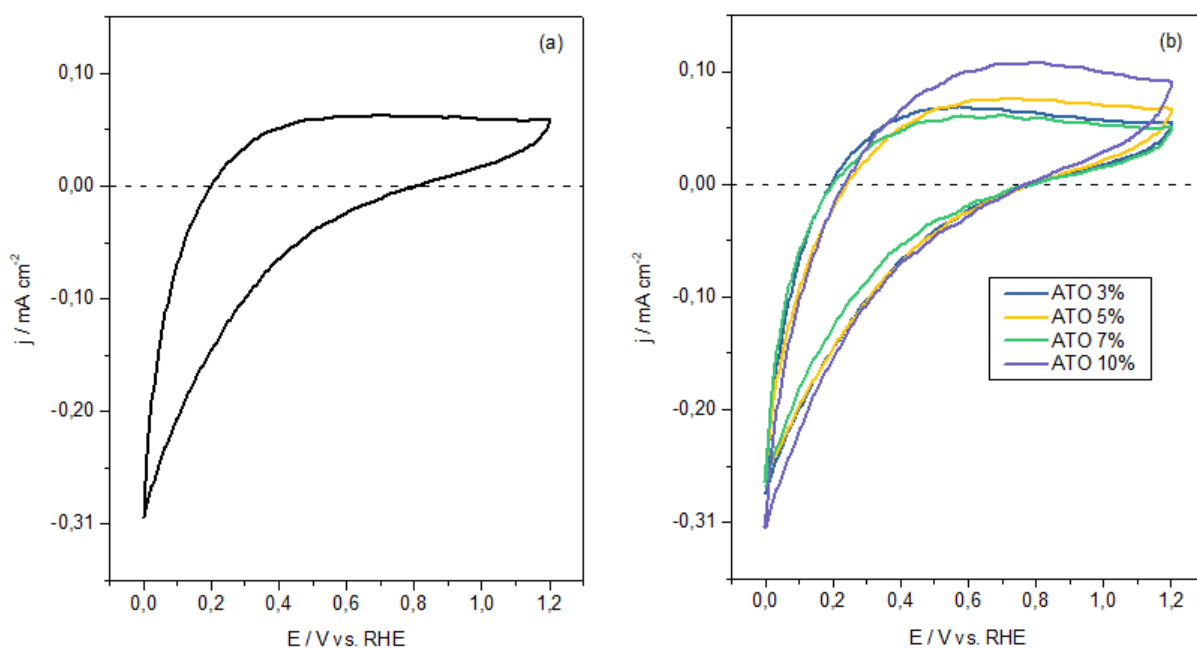
Em síntese, a comparação sistemática com a literatura demonstra que os suportes preparados apresentam propriedades compatíveis, caracterizadas por áreas superficiais elevadas e volumes de poros adequados à formação de uma rede mesoporosa contínua. A dopagem com Sb não apenas preservou a porosidade original do SnO_2 , como também, em algumas composições, contribuiu para um aumento da área superficial, fenômeno consistente com mecanismos já descritos que envolvem a estabilização das paredes porosas e o retardamento do colapso estrutural durante a calcinação. Esses resultados confirmam a adequação da rota sintética empregada e justificam o uso dos materiais produzidos nas etapas subsequentes de caracterização eletroquímica e avaliação catalítica.

5.1.4. Caracterização Eletroquímica

As propriedades eletroquímicas das nanopartículas dos suportes sintetizados foram investigadas por CV, em uma janela de potencial de 0,05 a 1,2 V vs. RHE, com taxa de varredura de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ utilizando como eletrólito uma solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, saturada com N_2 .

A curva voltamétrica do SnO_2 é apresentada na Figura 5.3a, enquanto a Figura 5.3b mostra as curvas voltamétricas dos suportes ATO com diferentes teores de antimônio. Observa-se que todas as amostras exibem comportamento típico de pseudocapacitância, caracterizado pela forma quase retangular das curvas e pela ausência de picos redox bem definidos (WU *et al.*, 2013).

Figura 5.3 - Voltametria cíclica para (a) SnO_2 , (b) ATO. em $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em eletrólito H_2SO_4 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, saturado por N_2 .



Fonte: O autor.

A Tabela 5.3 apresenta os valores das cargas voltamétricas, obtidos para os suportes. Essa carga está relacionada à área superficial eletroativa, mas também depende da atividade específica dos sítios, a qual é influenciada pela composição química das camadas superficiais (MONTILLA *et al.*, 2004). A carga $q^*(v)$ diminui com o aumento da taxa de varredura, fenômeno atribuído à dificuldade de difusão das espécies iônicas entre a solução e os sítios eletroativos localizados nas regiões internas do filme (menos acessíveis) (ARDIZZONE; FREGONARA; TRASATTI, 1990; MONTILLA *et al.*, 2004).

Tabela 5.3 - Valores de cargas voltamétricas dos suportes e porosidade eletroquímica.

Suporte	q_i^* ($\text{mC cm}^{-2} \text{ mg}^{-1}$)	q_o^* ($\text{mC cm}^{-2} \text{ mg}^{-1}$)	q_T^* ($\text{mC cm}^{-2} \text{ mg}^{-1}$)	Porosidade eletroquímica
SnO_2	212 ± 67	24 ± 8	234 ± 65	$0,9 \pm 0,1$
ATO 3%	202 ± 79	16 ± 6	218 ± 85	$0,9 \pm 0,1$
ATO 5%	270 ± 66	12 ± 3	282 ± 65	$1 \pm 0,0$

ATO 7%	236 ± 42	18 ± 2	253 ± 44	$0,9 \pm 0,2$
ATO 10%	179 ± 36	16 ± 4	195 ± 35	$1 \pm 0,2$

Os valores médios de carga total obtidos foram de $234 \text{ mC cm}^{-2} \text{ mg}^{-1}$ para o SnO_2 e os suportes dopados entre $195 - 218 \text{ mC cm}^{-2} \text{ mg}^{-1}$, os valores indicam que a inclusão de antimônio na matriz de SnO_2 não resulta em um aumento significativo na área eletroquimicamente ativa. A otimização de materiais condutores como ATO baseia-se em dois princípios fundamentais: o aumento da condutividade eletrônica intrínseca pela substituição de Sn^{4+} por Sb^{5+} devido ao aumento da densidade de portadores e a modificação da microestrutura superficial (maior área específica e melhor conectividade entre partículas), que aumenta a fração de sítios ativos acessíveis ao eletrólito. No estudo de Klein *et al.* (2023) sobre camadas de armazenamento de carga para dispositivos eletrocromáticos, por exemplo, demonstrou-se que o controle da dopagem de Sb e o uso da estrutura mesoporosa do ATO são determinantes para elevar tanto o transporte de carga quanto a disponibilização de superfície ativa, resultando em alta capacidade total.

Os valores de porosidade eletroquímica obtidos são apresentados na Tabela 5.3. A porosidade eletroquímica reflete a área superficial eletroativa e a estrutura de poros do suporte. O valor encontrado para o SnO_2 (0,9) e para os suportes ATO (1,0) estão em concordância com o reportado por Oh *et al.* (2015), com valores de 0,73 e 0,81 respectivamente.

Com base nos resultados apresentados, é possível concluir que a dopagem dos suportes ATO foi satisfatória, evidenciando que os átomos de antimônio substituíram efetivamente os átomos de estanho na estrutura cristalina do óxido. Essa substituição foi confirmada pelos resultados de DRX, e pelos valores de área superficial e volume de poros, superiores aos observados para o SnO_2 . Esses resultados estão em concordância com as cargas voltamétricas totais (q_{T}^*) obtidas, que refletem uma maior área eletroativa dos suportes dopados. As curvas de voltametria cíclica revelaram comportamento predominantemente pseudocapacitivo para todos os suportes, sem diferenças significativas entre as respostas voltamétricas dos materiais ATO e SnO_2 . Esse resultado reforça a hipótese de que a dopagem

ocorreu de maneira homogênea e sem comprometer a integridade estrutural do material, confirmando a eficácia do método de síntese adotado.

5.2. Caracterização dos Catalisadores IrO_x/ATO

5.2.1. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

A composição mássica dos catalisadores foi determinada por EDS, e os resultados obtidos (Tabela 5.4) indicam que os teores de irídio nos materiais sintetizados se mantiveram próximos ao valor nominal de 25% em massa. Essa concordância indica que o procedimento de impregnação adotado foi adequado para incorporar o irídio aos suportes à base de ATO, sem perdas significativas nas etapas de síntese e de tratamento térmico. Resultados semelhantes são relatados na literatura para catalisadores de IrO_x suportados obtidos por rotas hidrotermais, nos quais a quantidade final de metal ativo acompanha de forma consistente o valor inicialmente planejado (DA SILVA *et al.*, 2020).

Tabela 5.4 – Composição mássica dos catalisadores IrO_x suportados obtidos por EDS.

	% Massa			
	Ir	Sn	Sb	O
IrO _x	82 ± 1	—	—	18 ± 1
IrO _x /SnO ₂	34 ± 1	38 ± 1	—	28 ± 0
IrO _x /ATO 3%	32 ± 2	37 ± 1	2 ± 0	30 ± 1
IrO _x /ATO 5%	27 ± 2	41 ± 1	3 ± 0	29 ± 1
IrO _x /ATO 7%	30 ± 1	39 ± 1	4 ± 1	27 ± 1
IrO _x /ATO 10%	30 ± 2	36 ± 0	5 ± 0	30 ± 1

De forma análoga, o valor nominal esperado para o catalisador suportado em SnO₂ se manteve próximo ao valor nominal de 25% em massa. Embora o EDS seja uma técnica de natureza semi-quantitativa, ele é amplamente empregado na caracterização de catalisadores contendo IrO_x devido à elevada sensibilidade para elementos de alto número atômico e à boa reprodutibilidade das razões mássicas quando o metal está distribuído em escala micrométrica (GOLDSTEIN *et al.*, 2007).

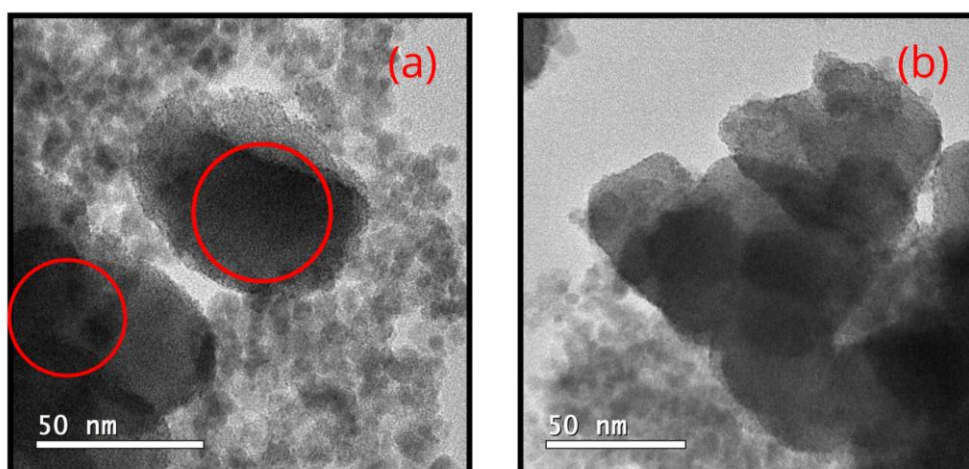
Assim, os valores obtidos podem ser considerados representativos da composição final dos materiais.

Mesmo assim, diferenças no teor incorporado de IrO_x não se convertem, necessariamente, em variações proporcionais no desempenho eletroquímico. No caso dos suportes baseados em SnO_2 , limitações intrínsecas de condutividade elétrica e de estabilidade sob os altos potenciais característicos da OER podem reduzir a eficiência global do catalisador, independentemente da quantidade nominal de irídio depositada. Em contraste, o ATO apresenta condutividade aprimorada e maior estabilidade estrutural devido à dopagem com Sb, características que favorecem a atuação eletrocatalítica mesmo quando o teor experimental de IrO_x é ligeiramente inferior ao nominal. A proximidade entre o valor nominal e o valor determinado para os catalisadores suportados em ATO, portanto, constitui forte indicação da incorporação efetiva do metal ativo (SOLÀ-HERNÁNDEZ, 2021).

5.2.2. Microscopia de Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia dos catalisadores foi investigada por microscopia eletrônica de transmissão (MET), conforme apresentado na Figura 5.4. A micrografia da Figura 5.4a revela nanopartículas de IrO_x depositadas sobre o suporte de SnO_2 , com boa dispersão geral, embora seja possível observar partículas de IrO_x bem aglomeradas na região circular. A Figura 5.4b apesar de mostrar que as nanopartículas de IrO_x encontram-se mais uniformemente distribuídas sobre o suporte ATO 10%, também é possível observar aglomerações de partículas de IrO_x , apesar de algumas aglomerações das nanopartículas de IrO_x , as imagens sugerem que a dopagem com Sb favorece uma ancoragem mais homogênea das espécies de irídio. Entre as amostras de IrO_x /ATO com diferentes teores de Sb, não foram observadas diferenças relevantes no tamanho, na forma ou no grau de dispersão das nanopartículas, indicando que a variação de dopagem não exerce influência morfológica significativa. Assim, a morfologia dos catalisadores suportados em SnO_2 e ATO pode ser considerada essencialmente semelhante.

Figura 5.4 - Micrografias de MET dos catalisadores. a) $\text{IrO}_x/\text{SnO}_2$, b) IrO_x/ATO 10%.



Fonte: O Autor.

Resultados da literatura corroboram esses achados. Zhang *et al.* (2024) observaram que partículas de IrO_x preparadas sobre ATO apresentaram boa dispersão e morfologia semelhante à observada para IrO_x suportado em SnO_2 , reforçando que a dopagem com Sb não induz alterações estruturais expressivas no IrO_x . Da Silva *et al.* (2020) também reportaram nanopartículas de IrO_x extremamente pequenas (1–2 nm) uniformemente distribuídas sobre suportes SnO_2 e ATO, evidenciando que métodos brandos de síntese, como rotas hidrotermais ou de impregnação controlada, favorecem a ancoragem eficiente das espécies de irídio. De modo complementar, Abbou *et al.* (2020) demonstraram que a dispersão de IrO_x é semelhante sobre ATO e TaTO, e que a interação metal suporte não promove modificações detectáveis na morfologia primária das nanopartículas.

Adicionalmente, Bornet *et al.* (2023) imobilizaram nanopartículas ultrafinas de Ir e $\text{Ir}_{0,4}\text{Ru}_{0,6}$ sobre diferentes suportes e constataram que a dispersão elevada ocorre independentemente da composição do suporte, desde que a síntese permita boa ancoragem inicial das espécies metálicas. Esse comportamento é compatível com os resultados obtidos no presente estudo.

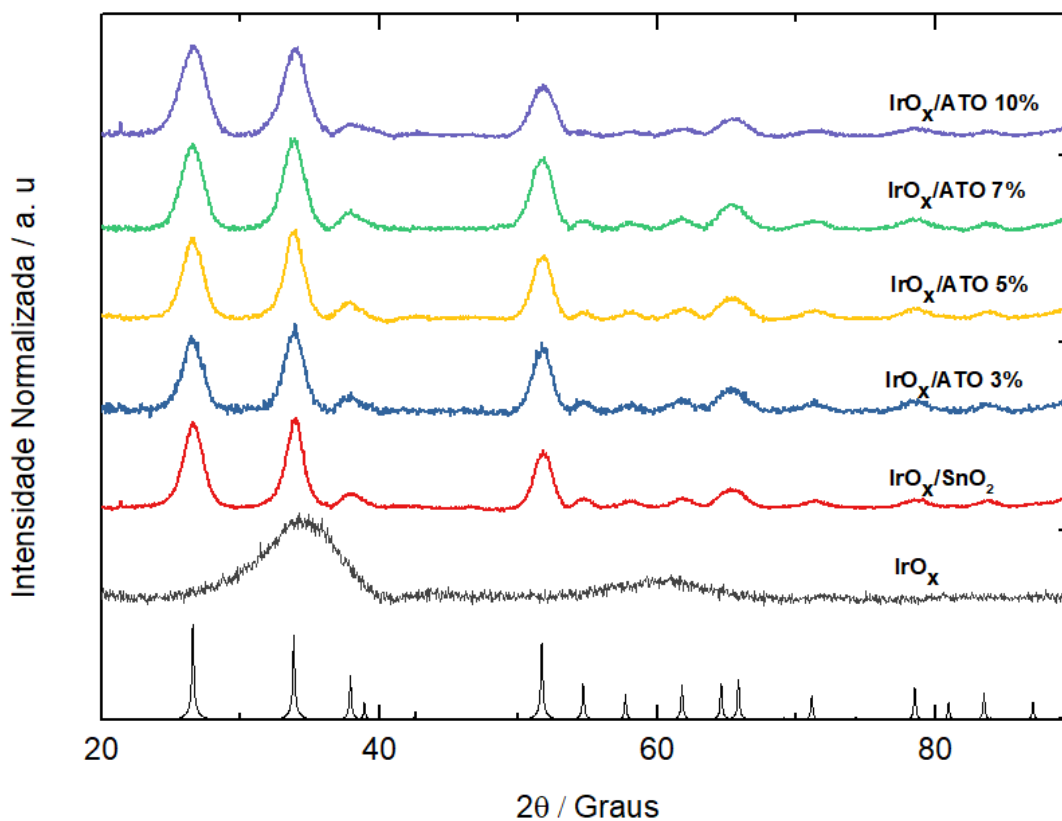
Em síntese, as análises de MET confirmam que a dopagem com Sb não altera de maneira significativa a morfologia das nanopartículas de IrO_x , embora possa influenciar propriedades eletrônicas e estruturais do suporte que afetam de modo mais direto a atividade e a estabilidade eletrocatalítica na OER.

5.2.3. Difração de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X (DRX) foi empregada para determinar as estruturas cristalinas dos materiais sintetizados. Nos difratogramas obtidos (Figura 5.5), todos os picos observados para os catalisadores $\text{IrO}_x/\text{SnO}_2$ podem ser indexados à estrutura tetragonal de cassiterita do SnO_2 (COD 1534785), indicando que o padrão cristalino dominante corresponde ao suporte. De forma análoga, os catalisadores IrO_x/ATO apresentaram difratogramas idênticos aos do SnO_2 não dopado, evidenciando que a deposição de IrO_x não introduziu fases cristalinas adicionais detectáveis por DRX.

Os óxidos de irídio, normalmente referidos como IrO_x , abrangem diferentes formas químicas e estruturais do irídio oxidado ou hidroxilado. A composição e o grau de ordenamento dessas fases dependem fortemente do método de síntese, influenciando diretamente sua atividade eletrocatalítica. De modo geral, óxidos amorfos e hidratados apresentam desempenho superior para OER devido à maior densidade de sítios redox acessíveis e maior flexibilidade estrutural (JANG; LEE, 2020). Ruiz Esquiús *et al.* (2023) destacam que o termo IrO_x inclui desde hidróxidos amorfos obtidos em meio alcalino até fases nanocristalinas intercaladas, ambas distintas da fase rutila IrO_2 , conhecida por sua menor atividade intrínseca. A síntese descrita por Bestaoui e Prouzet (1997) reforça essa definição ampla ao demonstrar que IrO_x pode ser preparado com alto grau de desordem e grande conteúdo de hidroxila, características desejáveis para aplicações em evolução de oxigênio.

Figura 5.5 - Difratogramas de raios X dos catalisadores IrO_x/ATO e IrO_x .



Fonte: O autor.

Esse resultado evidencia bom controle sintético, uma vez que a formação de Ir^0 poderia ocorrer em deposições inadequadamente conduzidas ou sob condições redutoras. Esse comportamento é desejável, pois garante que o catalisador permaneça predominantemente em estados oxidados adequados à OER. De maneira semelhante, a ausência de picos de IrO_2 cristalino indica que a fase formada corresponde majoritariamente ao IrO_x amorfo.

Essas observações estão alinhadas com a literatura sobre IrO_x suportado, na qual é recorrente a ausência de picos associados ao irídio em DRX. Na maioria dos casos, apenas os sinais cristalinos do suporte são detectados, enquanto o IrO_x permanece amorfo, nanocristalino ou altamente disperso. Da Silva *et al.* (2020), por exemplo, mostraram que catalisadores $\text{IrO}_x/\text{SnO}_2$ exibem exclusivamente os picos do suporte, descrevendo o IrO_x como um óxido hidratado de baixa cristalinidade que apenas evolui para a fase rutila após tratamentos térmicos mais intensos. Resultados semelhantes foram reportados por Lam *et al.* (2025), que destacam que formas

hidratadas ou amorfas de irídio, comuns em materiais preparados por rotas úmidas, não apresentam difração definida, ao passo que o IrO₂ rutila, cuja elevada ordem estrutural produz picos bem resolvidos.

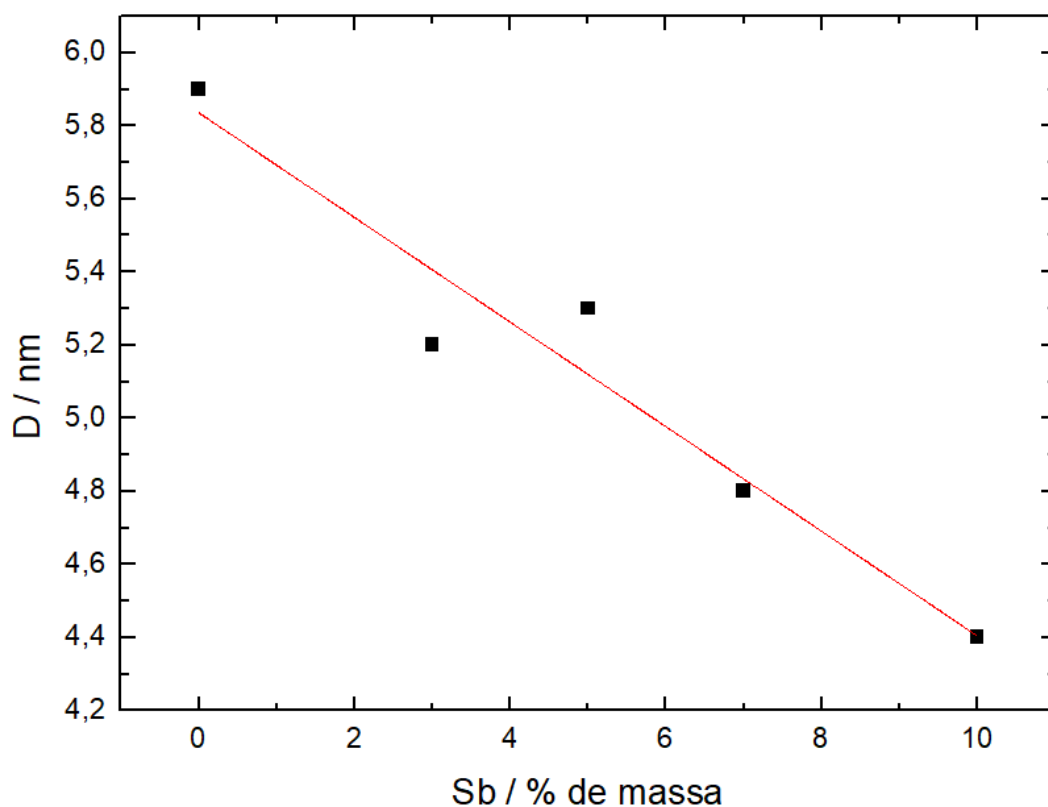
A ausência de sinais de IrO_x na DRX, portanto, não indica necessariamente baixa incorporação do metal, mas reflete a natureza estrutural do irídio em condições cataliticamente relevantes. Além disso, a formação de fases amorfas ou pouco cristalinas está diretamente associada ao desempenho e à estabilidade na OER, já que esses materiais apresentam maior densidade de defeitos, maior hidratação e estados de oxidação distintos daqueles observados no IrO₂ altamente cristalino (SANJAY *et al.*, 2024; ZHANG *et al.*, 2024; ZHANG *et al.*, 2025). Assim, o comportamento observado neste trabalho se encaixa no quadro mais amplo de materiais de irídio suportados, reforçando que a caracterização estrutural por DRX deve ser interpretada em conjunto com outras técnicas sensíveis à ordem local e ao estado químico.

A distinção entre diferentes estados de irídio é fundamental para compreender o comportamento catalítico. O irídio metálico (Ir⁰), embora altamente condutor, apresenta elevada tendência à dissolução sob potenciais anódicos. Estudos com células de fluxo acopladas à ICP-MS mostram que o Ir se dissolve significativamente mesmo antes da região típica de OER, especialmente durante ciclos de oxidação–redução transitórios (JOVANOVIČ *et al.*, 2017). O dióxido de irídio cristalino (IrO₂), por sua vez, possui grande estabilidade e é o catalisador de referência comercial em meio ácido; porém, apresenta menor atividade intrínseca que o IrO_x amorfo devido à menor densidade de sítios redox acessíveis e à rigidez estrutural (RUIZ ESQUIUS *et al.*, 2020; TANG *et al.*, 2025; ZERADJANIN *et al.*, 2021). Já os óxidos hidratados e não estequiométricos (IrO_x, como IrOOH ou Ir(OH)₃) exibem alta desordem, múltiplos estados de oxidação (Ir³⁺, Ir⁴⁺, Ir⁵⁺) e grande quantidade de vacâncias de oxigênio, o que resulta em maior atividade, mas menor estabilidade, a dissolução do irídio pode iniciar em potenciais mais baixos, prejudicando a durabilidade (VAN DER MERWE *et al.*, 2024).

A análise dos difratogramas também permitiu estimar o tamanho médio de cristalito dos catalisadores (Figura 5.6) utilizando-se a Equação 13 e o pico de difração

mais intenso como referência, conforme protocolos estabelecidos (KIM; CHOI; CHOI, 2016).

Figura 5.6 – Curva de tendência do tamanho médio do cristalito dos catalisadores em função da concentração de Sb.



Fonte: O autor

Conforme mencionado anteriormente, verifica-se uma redução sistemática do tamanho médio de cristalito com o aumento do teor de Sb nos suportes. Esse comportamento concorda com a literatura, segundo a qual dopantes podem inibir o crescimento cristalino ao introduzir tensões de rede, defeitos e segregação superficial que elevam a barreira para coalescência e crescimento de domínios (AHMAD; ANSARI, 2023).

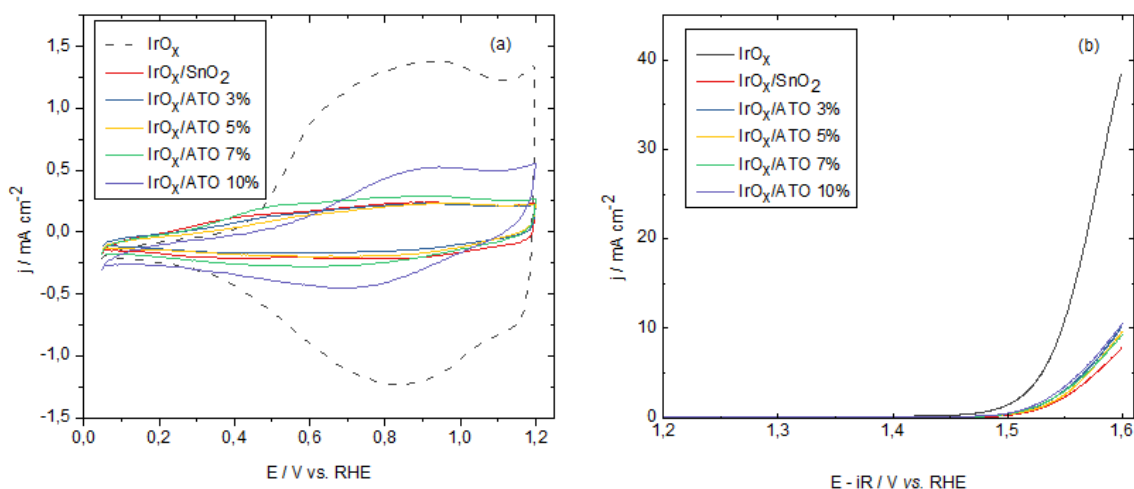
Em conjunto, os resultados de DRX apresentados neste tópico mostram que os catalisadores sintetizados possuem características estruturais compatíveis com fases de IrO_x altamente dispersas, amorfas e ricas em desordem, reconhecidas na literatura como as mais ativas para a OER. A identificação exclusiva dos picos do suporte, aliada à redução sistemática do tamanho de cristalito com o aumento do teor de Sb, confirma o controle das condições de síntese e indica que o irídio depositado

não cresce em domínios cristalinos detectáveis por DRX. Assim, a ausência de sinais atribuídos ao IrO_x não reflete baixa incorporação, mas sim sua natureza predominantemente amorfa e hidratada, cuja investigação exige técnicas sensíveis à ordem local. Esses resultados estruturais estabelecem as bases para compreender a resposta eletroquímica dos materiais, permitindo, na seção seguinte, correlacionar o grau de desordem, a dispersão do IrO_x e o efeito do suporte dopado com Sb com a atividade e a estabilidade observadas durante a OER.

5.2.4. Caracterização Eletroquímica

Os catalisadores sintetizados foram inicialmente caracterizados por voltametria cíclica em solução de H₂SO₄ 0,1 mol·L⁻¹ saturada com N₂, aplicando-se uma janela de potencial de 0,05 a 1,2 V e taxa de varredura de 50 mV·s⁻¹, conforme apresentado na Figura 5.7a. As curvas obtidas exibem comportamento típico de óxidos de irídio hidratados, com resposta pseudocapacitiva pronunciada e presença de um par redox bem definido em torno de 0,9 V, associado à transição Ir³⁺/Ir⁴⁺. Esse perfil é amplamente documentado na literatura, que atribui picos redox entre 0,8 e 1,0 V vs RHE a processos de oxidação reversível de espécies Ir–O superficialmente hidratadas e à natureza pseudocapacitiva dos filmes de IrO_x (LING *et al.*, 2024; MINGUZZI *et al.*, 2013). A observação desse par redox no eletrodo de IrO_x (curva tracejada) confirma que a fase ativa permanece em estados redox acessíveis sob polarização anódica, condição essencial para a OER, uma vez que a atividade catalítica do irídio depende intimamente da dinâmica desses estados de oxidação (LAM *et al.*, 2025).

Figura 5.7 – Curvas de voltametria os electrocatalisadores IrO_x e IrO_x/ATO , solução eletrolítica H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} . (a) cíclica e (b) varredura linear.



Fonte: O autor.

Para os catalisadores suportados (curvas contínuas), observa-se uma redução expressiva na densidade de corrente ao longo de toda a janela de potencial. Embora parte desse efeito decorra da menor área eletroquimicamente ativa (ECSA), consequência da menor fração de superfície de IrO_x acessível ao eletrólito, outros fatores estruturais e eletrônicos desempenham papel igualmente relevante. A ancoragem das nanopartículas ao suporte pode promover cobertura parcial dos sítios ativos, bloqueio de poros por resíduos de síntese e aumento da espessura efetiva da camada catalítica, prejudicando a difusão iônica. Entretanto, um impacto ainda mais significativo está relacionado às limitações no transporte eletrônico.

A literatura mostra que a condutividade elétrica do IrO_x depende fortemente de sua estrutura, grau de hidratação e estado de oxidação. De acordo com da Silva *et al.* (2020), catalisadores formados por IrO_x suportado em SnO_2 ou ITO apresentam condutividades elétricas na faixa de 10^{-2} a $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, valores significativamente inferiores aos de filmes contínuos de IrO_2 cristalino. Os autores demonstram que, apesar da deposição de IrO_x aumentar a condutividade dos suportes, a rede condutora resultante ainda é limitada, especialmente quando o óxido de irídio permanece em estado hidratado ou apresenta baixa cristalinidade. Nessas condições, regiões internas da camada catalítica tornam-se eletricamente subutilizadas, pois a baixa

conectividade entre as partículas aumenta a resistência ôhmica local e dificulta o transporte de elétrons até os sítios mais afastados da interface eletrodo/eletrólito.

Assim, mesmo com a mesma carga nominal de Ir, a carga pseudocapacitiva integrada e a densidade de corrente diminuem não apenas pela redução da ECSA, mas também pela formação de domínios de IrO_x eletricamente isolados ou pouco conectados ao suporte. Esse cenário é coerente com a relação entre pseudocapacitância e área ativa discutida por Zhao *et al.* (2015), bem como com os resultados de Boter-Carbonell *et al.* (2025), que observaram uma queda significativa na utilização do irídio quando as nanopartículas de IrO_x se encontram parcialmente recobertas ou distribuídas de forma heterogênea sobre suportes semicondutores. Assim, a perda de atividade dos catalisadores suportados reflete um efeito combinado: menor exposição superficial do IrO_x e limitações intrínsecas de condutividade tanto do suporte quanto do próprio óxido de irídio, conforme destacado por da Silva *et al.* (2020).

Esses resultados indicam que a morfologia e o modo de ancoragem das partículas ao suporte influenciam diretamente a fração ativa efetiva do catalisador, modulando a intensidade das correntes pseudocapacitivas. Adicionalmente, os efeitos de interação metal–suporte (MSI) desempenham papel crítico nas propriedades eletrônicas e catalíticas de materiais baseados em IrO_x. Estudos recentes relatam que a interface IrO_x–suporte altera a densidade eletrônica local do irídio, modificando seu estado médio de oxidação e estabilizando espécies menos oxidadas, estruturalmente flexíveis e mais resistentes à dissolução durante a OER (CHIANG; PU; WANG, 2023; XU *et al.*, 2023). Essa modulação eletrônica, associada à estabilização de domínios amorfos altamente dispersos, explica por que catalisadores suportados podem exibir comportamento eletroquímico distinto do de IrO₂ cristalino ou de IrO_x não suportado.

Oh *et al.* (2016) demonstraram que nanopartículas de IrO_x depositadas sobre ATO exibem estados médios de oxidação mais baixos (Ir $\approx$ +3,2) do que aquelas suportadas em carbono (Ir $\approx$ +4,0), evidenciando forte interação metal–óxido. Tal modificação eletrônica pode alterar tanto o potencial quanto a intensidade do par redox Ir³⁺/Ir⁴⁺ nas curvas de voltametria cíclica, refletindo diferenças na facilidade de oxidação e redução superficial. De forma complementar, Xu *et al.* (2023) mostraram que o MSI modifica os orbitais Ir–O e as energias de adsorção de intermediários da

OER, podendo aumentar atividade e estabilidade ou, em alguns casos, deslocar potenciais redox e reduzir correntes pseudocapacitivas, dependendo do suporte.

Ademais, embora o ATO seja amplamente empregado como suporte condutor, sua condutividade eletrônica depende de maneira crítica do teor de dopagem com antimônio, da cristalinidade e da conectividade entre partículas. Regiões de SnO₂ insuficientemente dopado tornam-se altamente resistivas, enquanto níveis excessivos de Sb promovem segregação superficial e formação de fases secundárias que diminuem a mobilidade eletrônica e introduzem desordem na rede cristalina (BATZILL; DIEBOLD, 2005; SUN; LIU; DONG, 2020; ZHANG *et al.*, 2006). Além disso, a presença de domínios amorfos, descontinuidades estruturais e interfaces mal conectadas compromete a condução percolativa, criando gargalos de transporte eletrônico. Sob altos potenciais anódicos típicos da OER, tais defeitos tornam-se ainda mais críticos, pois a lixiviação parcial de Sb pode reduzir progressivamente a condutividade e deteriorar o desempenho eletrocatalítico (ALI KHAN *et al.*, 2024).

Essas limitações microestruturais repercutem diretamente no desempenho de IrO_x/ATO, elevando tanto a resistência ôhmica global quanto a resistência interfacial de transferência eletrônica entre IrO_x e o suporte. A consequência direta é a atenuação da resposta pseudocapacitiva associada ao par Ir³⁺/Ir⁴⁺, reduzindo a fração eletroquimicamente ativa e diminuindo a densidade de corrente observada (GEIGER *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2022; RAJAN *et al.*, 2020).

Em conjunto, os resultados demonstram que o desempenho eletrocatalítico de sistemas IrO_x/ATO depende não apenas da dispersão do catalisador, mas também da engenharia microestrutural do suporte, envolvendo dopagem adequada, elevada cristalinidade, rede condutiva contínua e interações eletrônicas favoráveis na interface IrO_x/ATO. A compreensão e a otimização desses fatores são fundamentais para maximizar a eficiência catalítica de IrO_x na eletrólise de água em meio ácido e reduzir a necessidade de altas cargas de irídio.

Por fim, métodos de deposição que não controlam adequadamente o crescimento das nanopartículas podem favorecer sua aglomeração sobre o suporte, aumentando o tamanho médio dos aglomerados e diminuindo a área superficial específica por massa ativa. Isso reduz o número de sítios catalíticos expostos e leva

a menores densidades de corrente normalizada. A literatura demonstra que dispersão insuficiente e crescimento excessivo estão diretamente associados à queda de atividade em óxidos metálicos utilizados em OER (NEEF *et al.*, 2013; NEWTON *et al.*, 2014).

Esse conjunto de fatores ajuda a explicar o comportamento apresentado na Figura 5.7b, onde se observa que o IrO_x não suportado exibe desempenho claramente superior aos materiais suportados, atingindo aproximadamente 5,7 mA·cm⁻² a 1,55 V. Em contraste, os catalisadores depositados sobre SnO₂, dopado ou não com antimônio, alcançam valores próximos de 3,1 mA·cm⁻² no mesmo potencial. A combinação de menor dispersão, possível aglomeração induzida pelo método de síntese e a maior dificuldade de acesso aos sítios ativos em estruturas suportadas contribui para essa diferença de desempenho. Além disso, verifica-se que a dopagem do SnO₂ com Sb não promoveu incremento expressivo na atividade catalítica, e a variação do teor de dopante tampouco resultou em melhorias significativas, indicando que limitações estruturais e morfológicas sobrepõem-se aos efeitos eletrônicos esperados da dopagem.

Esse comportamento encontra coerência com os resultados das voltametrias cíclicas, nas quais o IrO_x hidratado sem suporte apresentou maior densidade de corrente pseudocapacitiva e, portanto, maior número de sítios ativos acessíveis. Quando as nanopartículas de IrO_x são suportadas, parte da superfície ativa torna-se menos acessível ao eletrólito, reduzindo tanto a ECSA quanto a resposta eletroquímica. Da Silva *et al.* (2020) reportaram tendências semelhantes, indicando atividade ligeiramente superior para IrO_x não suportado, enquanto Lam *et al.* (2025) observaram densidades de corrente comparáveis às registradas neste estudo para IrO_x amorfo.

Por outro lado, a ausência de variações significativas na atividade entre os diferentes níveis de dopagem de Sb está alinhada com achados na literatura, que mostram que a atividade da OER em catalisadores Ir/ATO é essencialmente similar independentemente da dopagem de Sb do suporte (DA SILVA *et al.*, 2020; HARTING-WEISS *et al.*, 2020; KHAN *et al.*, 2023). Resultados consistentes também foram descritos por Zhang *et al.* (2024), reforçando que, embora o Sb aumente a condutividade do suporte, esse ganho não se traduz necessariamente em melhoria

catalítica se a interação metal–suporte não for suficientemente forte para modificar a estrutura eletrônica do IrO_x. Trabalhos como os de Cherevko *et al.* (2016), da Silva *et al.* (2020) e Kost *et al.* (2024) sustentam que o MSI só produz efeitos catalíticos substanciais quando a interface ativa é capaz de promover redistribuição eletrônica ou estabilização diferenciada dos estados de oxidação de Ir.

Apesar disso, diversos estudos mostram que catalisadores de Ir suportados podem apresentar desempenho superior quando o suporte é adequadamente modificado para favorecer interações metal–suporte. Lee *et al.* (2023) demonstraram que a engenharia eletrônica do ATO, com formação de regiões mais ricas em elétrons, aumentou significativamente a atividade massiva para a OER, atribuindo-se o efeito à modificação da densidade eletrônica superficial do irídio. Wang *et al.* (2017) também observaram atividade elevada para Ir suportado em aerogéis de SnO₂ dopados com Sb, impulsionada por alta área específica, boa dispersão de nanopartículas e condutividade aprimorada do suporte.

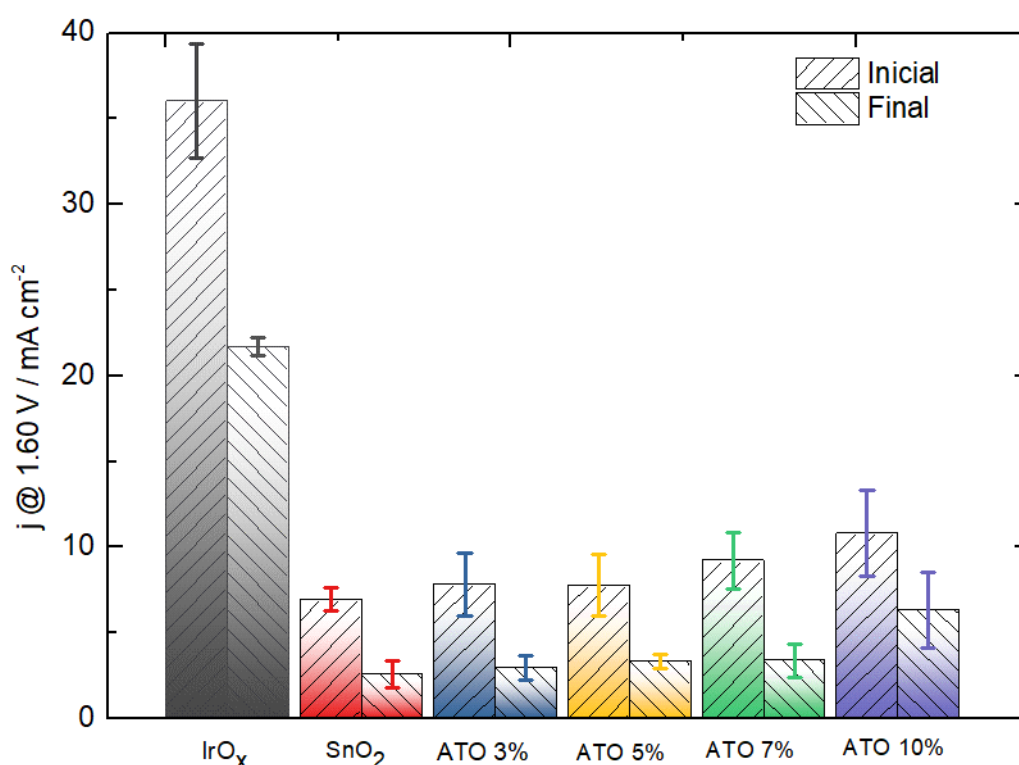
Estudos adicionais corroboram tais tendências. Qu *et al.* (2021) mostraram que a otimização da interface Ir/ATO, sobretudo quando se controla o método de deposição, o estado superficial do suporte e a dispersão das partículas, pode resultar em ganhos consideráveis de atividade. Resultados semelhantes foram observados em sistemas bimetálicos por Esquius *et al.* (2024), nos quais a combinação Ir–Ni sobre ATO exibiu desempenho superior, evidenciando que estratégias integradas de engenharia da interface e do catalisador podem potencializar efeitos de sinergia eletrônica.

De forma geral, esses trabalhos demonstram que o aumento da atividade catalítica em sistemas IrO_x/ATO não está relacionado apenas ao incremento de condutividade do suporte, mas sobretudo à capacidade deste de modificar a estrutura eletrônica do irídio, estabilizar sítios ativos e ampliar a fração de superfície eletroquimicamente acessível. Assim, melhorias significativas de desempenho só emergem quando o suporte desempenha papel ativo na modulação eletrônica do catalisador, condição que não se verificou plenamente nos materiais avaliados neste estudo.

5.2.5. Estabilidade da OER

A Figura 5.8 apresenta a estabilidade dos catalisadores após um protocolo de envelhecimento de 3000 ciclos na faixa de potencial entre 1,1 e 1,6 V, com velocidade de varredura de $4000 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Para o material não suportado, observa-se que a densidade de corrente diminui de $36 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para $21 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, representando uma redução de aproximadamente 40% no desempenho catalítico. Os catalisadores suportados em materiais à base de SnO_2 também exibem perda significativa de atividade, com redução em torno de 63% após os ciclos de degradação.

Figura 5.8 - Gráfico de estabilidade dos materiais depois de 3000 ciclos de CV.



Fonte: O Autor.

Esse comportamento indica que os mecanismos de degradação afetam de forma relevante tanto o IrO_x não suportado quanto os materiais suportados, embora o impacto seja mais acentuado nos últimos. A perda pronunciada de desempenho para os materiais $\text{IrO}_x/\text{SnO}_2$ sugere que a interação entre o catalisador e o suporte não é suficientemente forte para prevenir processos de degradação estruturais e eletrônicos. A literatura aponta que a força da interação metal–suporte desempenha papel crucial na durabilidade de catalisadores de OER em meio ácido (ALI KHAN *et al.*, 2024; LIN; WANG; LI, 2023), uma vez que a estabilidade depende da capacidade do suporte em ancorar eletronicamente as espécies de Ir sob potenciais elevados.

Quando o acoplamento entre IrO_x e o suporte é predominantemente físico, isto é, baseado em contato superficial limitado e baixa transferência de carga, o catalisador torna-se mais suscetível a processos de degradação. Em meio ácido e sob potenciais típicos da OER, ocorre dissolução oxidativa de Ir, frequentemente associada à formação de espécies altamente oxidadas e mais solúveis (BORNET *et al.*, 2023; CHEREVKO *et al.*, 2016). Simultaneamente, pode haver reconfiguração estrutural das nanopartículas, incluindo sinterização, coalescência e crescimento de domínios, o que reduz a área eletroquimicamente ativa (LI *et al.*, 2021).

Além dos mecanismos clássicos de degradação, o acúmulo e desprendimento de bolhas de O₂ na superfície do eletrodo também contribui de maneira significativa para a perda de desempenho durante a OER (Figura 5.9). Estudos mostram que a permanência de bolhas aderidas reduz a área eletroquimicamente ativa e provoca flutuações na resistência do eletrodo, afetando diretamente a transferência de carga (LOGAR *et al.*, 2025; ZHANG *et al.*, 2024). De modo semelhante, revisões recentes destacam que a obstrução temporária dos sítios catalíticos por bolhas e a dificuldade em removê-las geram limitações de transporte de massa e aumentam o sobrepotencial necessário para manter a reação, o que reduz tanto a eficiência quanto a estabilidade dos catalisadores (DASTAFKAN *et al.*, 2023; LOGAR *et al.*, 2025; ZHANG *et al.*, 2024). Assim, a dinâmica das bolhas de O₂ atua como um fator adicional de deterioração, especialmente em sistemas nos quais a interface metal–suporte apresenta baixa robustez, intensificando a perda de área ativa e a instabilidade da camada catalítica.

Por outro lado, suportes projetados para promover interação eletrônica forte, como ATO adequadamente dopado ou óxidos condutores com estados eletrônicos superficiais bem definidos, podem reduzir significativamente a taxa de degradação, estabilizando estados de oxidação intermediários e limitando a mobilidade dos átomos de Ir (ALI KHAN *et al.*, 2023). A deterioração mais pronunciada observada nos materiais IrO_x/SnO₂ avaliados neste trabalho pode, portanto, ser atribuída à falta desse acoplamento eletrônico efetivo.

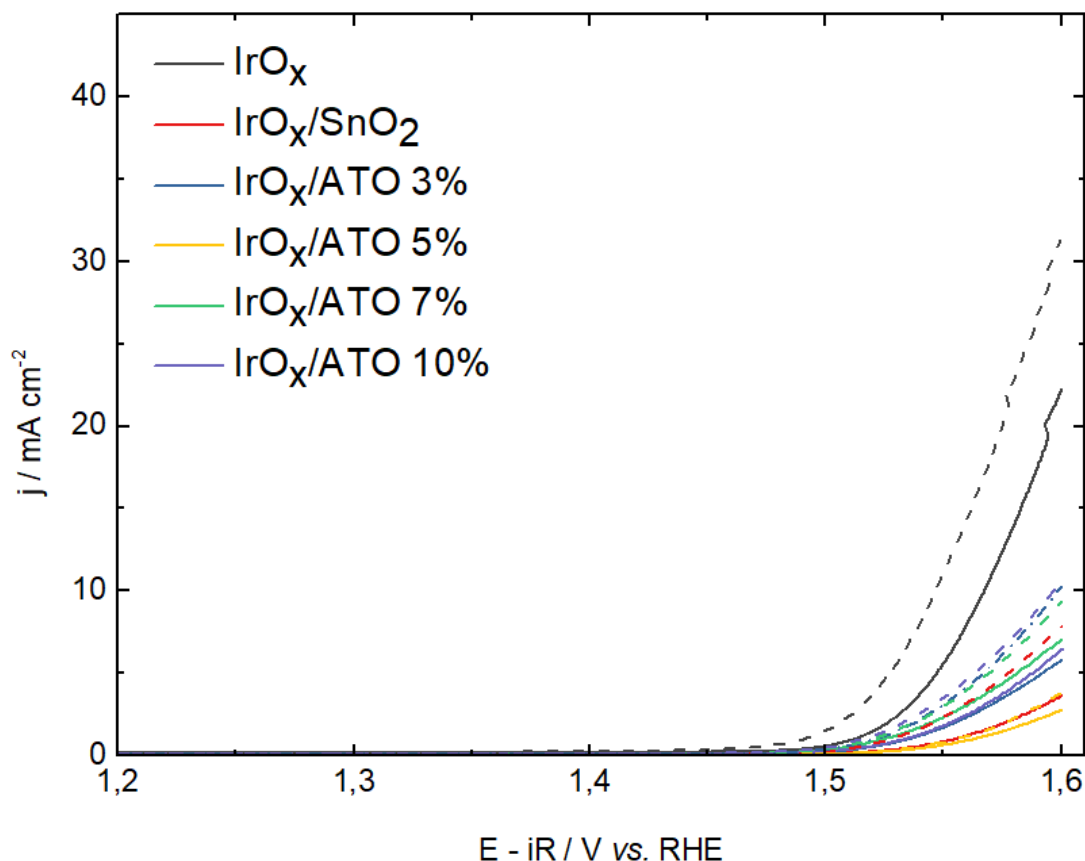
Adicionalmente, a degradação do próprio suporte deve ser considerada. Mesmo em suportes condutores como o ATO, processos de corrosão e lixiviação sob potenciais anódicos elevados podem comprometer o contato elétrico entre IrO_x e o

suporte. da Silva *et al.* (2021) mostraram que a instabilidade superficial do SnO₂ dopado prejudica a conectividade eletrônica a longo prazo, enquanto Ali Khan *et al.* (2024) destacam que a dopagem com Sb, apesar de aumentar a condutividade macroscópica, não garante necessariamente estabilidade interfacial quando a ligação IrO_x/ATO não é suficientemente forte.

Do ponto de vista mecanístico, a literatura aponta que o enfraquecimento das ligações Ir–O sob potenciais elevados é um dos fatores determinantes para a dissolução de Ir e perda progressiva de atividade (LONČAR *et al.*, 2022). Isso reforça a necessidade de suportes capazes de estabilizar oxigênio de rede e estados de oxidação intermediários. Trabalhos recentes mostram que interfaces epitaxiais entre IrO_x e SnO₂ podem aumentar substancialmente a estabilidade, devido ao acoplamento estrutural e eletrônico entre as fases (KOST *et al.*, 2024). Da mesma forma, Deng *et al.* (2025) relataram maior durabilidade para suportes alternativos com interação interfacial reforçada, como óxidos de cobalto.

Assim, a degradação acentuada observada após 3000 ciclos pode ser atribuída a três processos principais, dissolução parcial do irídio, associada a estados oxidados instáveis, aglomeração e sinterização das nanopartículas, reduzindo a área ativa e perda de conectividade eletrônica, decorrente da degradação do suporte e da interface metal–suporte.

Figura 5.9 – Comparativo entre as atividades de OER. (curvas pontilhadas) antes de 3000 ciclos de CV e (linhas contínuas) depois de 3000 ciclos de CV, solução eletrolítica H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} .



Fonte: O Autor

Os resultados deste trabalho corroboram amplamente a literatura ao demonstrar que, embora os suportes à base de SnO_2 e ATO sejam amplamente explorados para aplicações em OER, sua eficácia depende fortemente do grau e da natureza da interação interfacial com o IrO_x . A simples incorporação de dopantes ou aumento da condutividade do suporte não garante estabilidade adequada; é necessário promover acoplamento eletrônico robusto e interfaces quimicamente estáveis para mitigar os mecanismos de degradação em condições anódicas severas.

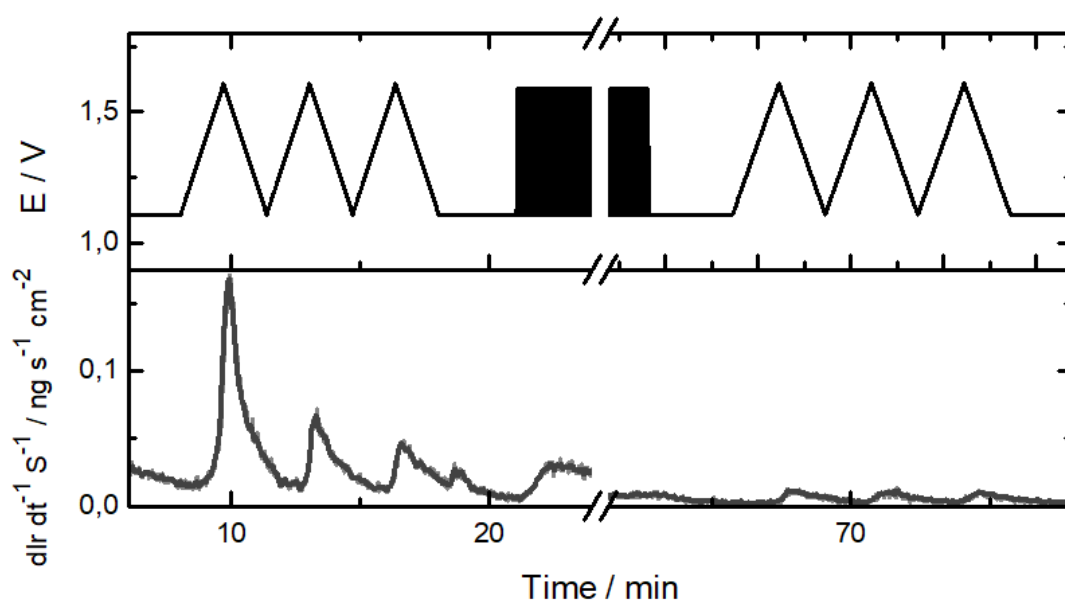
5.2.6. Estabilidade de dissolução eletroquímica

A dissolução eletroquímica dos catalisadores foi avaliada em um sistema SFC-ICP-MS. Inicialmente, a dissolução dos elementos foi testada durante três ciclos lentos de 50 mVs^{-1} , depois 1000 ciclos rápidos 400 mVs^{-1} , e finalmente três ciclos lentos

novamente de 50 mVs^{-1} em potencial entre 1,1 e 1,6 V, como mostram as Figuras 5.10, 5.11 e 5.12. Conforme pode ser observado, a dissolução do Ir é acentuada nos primeiros três ciclos de voltametria (Figura 5.10) Verifica-se um pico de dissolução intenso nos instantes iniciais ($0,9 \text{ ng s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$), seguido de uma redução gradativa da taxa ao longo dos ciclos subsequentes. Esse comportamento indica que a maior parte da degradação ocorre durante as primeiras varreduras, momento em que o material sofre ajustes estruturais associados à formação e à redução repetida de espécies oxidadas.

Esse comportamento é consistente com o que tem sido amplamente reportado na literatura. Cherevko *et al.* (2016a) demonstraram que a dissolução inicial do irídio resulta da reorganização estrutural da superfície e da formação de espécies oxidadas transitórias, que se solubilizam antes da estabilização do óxido hidratado. Trabalhos combinando experimentos *operando* e cálculos de primeiros princípios reforçam que intermediários oxigenados de alta valência, formados durante o mecanismo da OER, podem atuar simultaneamente como sítios ativos e como precursores da dissolução, evidenciando uma competição intrínseca entre atividade catalítica e estabilidade estrutural do IrO_x . Esse comportamento é particularmente pronunciado em óxidos amorfos ou hidratados, que exibem maior flexibilidade estrutural e maior suscetibilidade à solubilização quando comparados a fases cristalinas mais estáveis, como o IrO_2 de estrutura rutilica (VAN DER MERWE *et al.* 2024; ZAGALSKAYA; ALEXANDROV, 2020). Após essa fase inicial, a estabilização da taxa de dissolução em valores próximos de zero sugere a formação de uma camada superficial mais compacta e resistente, comportamento também observado por Geiger *et al.* (2018), que atribuem esse fenômeno ao estabelecimento de um óxido denso que atua como barreira à solubilização.

Figura 5.10 – Dissolução eletroquímica online do catalisador IrO_x durante ciclos de potencial entre 1,1 e 1,6 V e medidos por SFC-ICP-MS.



Fonte: O Autor

A Figura 5.11 apresenta os perfis de dissolução eletroquímica de Ir e Sn, os quais exibem taxas extremamente baixas, da ordem de $0,02 \text{ ng s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, observadas apenas no pico inicial de polarização. Após essa etapa, a dissolução torna-se praticamente desprezível ao longo dos ciclos subsequentes de voltametria cíclica, indicando elevada estabilidade do material sob condições anódicas. Esse comportamento evidencia que o catalisador possui alta estabilidade eletroquímica intrínseca, mesmo em potenciais característicos da *Oxygen Evolution Reaction* (OER).

No contexto da OER em meio ácido, a dissolução de catalisadores à base de irídio está intimamente associada aos mecanismos redox superficiais que envolvem a formação de espécies de irídio em altos estados de oxidação. Estudos recentes demonstram que, durante a OER, a oxidação do Ir^{4+} para estados superiores (Ir^{5+}/Ir^{6+}) pode levar à formação transitória de espécies solúveis, como IrO_3 , promovendo a dissolução do metal concomitantemente à evolução de oxigênio (ZAGALSKAYA; ALEXANDROV, 2020). Desta forma, a dissolução de Ir encontra-se diretamente correlacionada ao próprio mecanismo catalítico da OER.

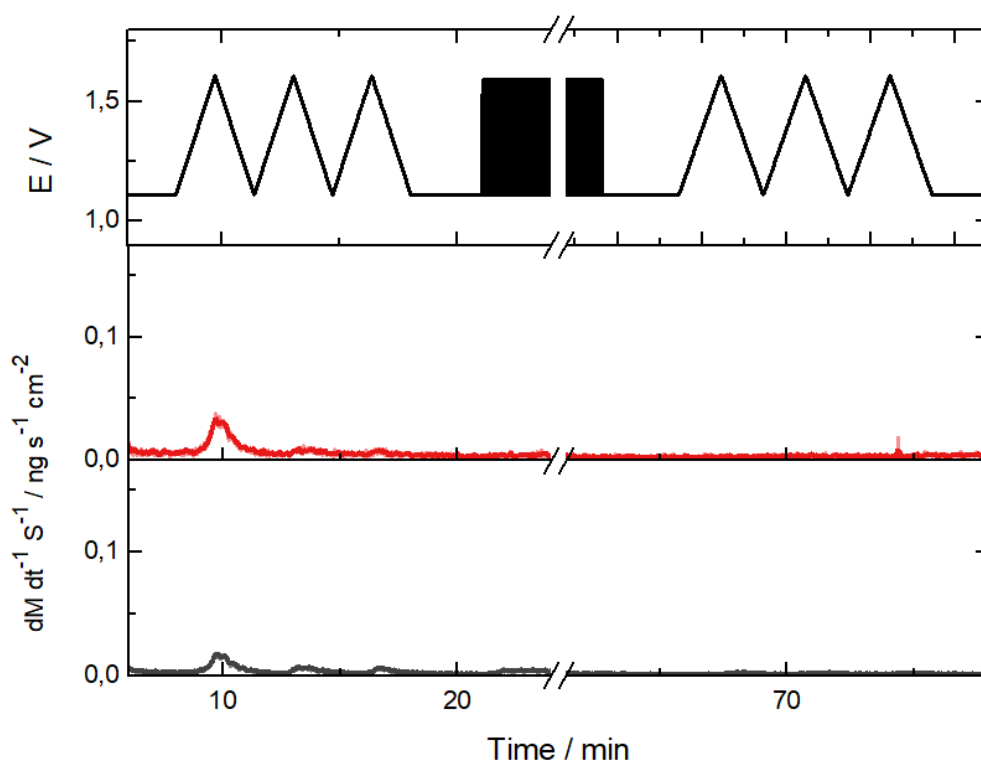
A dissolução restrita observada após o pico inicial sugere que o material atinge rapidamente um estado superficial estável, possivelmente associado à formação de uma camada de óxido de irídio mais compacta e menos suscetível à lixiviação. Esse fenômeno é amplamente reportado na literatura, onde a estabilização estrutural da

superfície após os primeiros ciclos anódicos resulta em uma significativa redução da taxa de dissolução durante a OER (NAITO *et al.*, 2021). Tal estabilização é essencial para aplicações em eletrólise da água, uma vez que a perda contínua de Ir compromete diretamente a durabilidade do eletrodo.

A literatura demonstra que o SnO₂ pode sofrer dissolução sob condições severas da OER, especialmente em potenciais anódicos elevados e nos estágios iniciais de polarização, sendo esse processo atribuído à oxidação e solubilização de espécies superficiais menos estáveis (ABBOU *et al.*, 2020). Nesse contexto, o comportamento observado no presente estudo não permite afirmar uma estabilização intrínseca do SnO₂ em regime estacionário de OER; entretanto, indica que, nas condições eletroquímicas avaliadas e na janela de potencial empregada, não ocorre dissolução mensurável contínua do suporte. Esse resultado é compatível com relatos da literatura que apontam que a dissolução do SnO₂ tende a ser mais pronunciada durante transientes eletroquímicos iniciais, associados à reorganização superficial e à remoção de defeitos estruturais ou de espécies mal coordenadas.

Assim, os resultados indicam que, nas condições avaliadas, o SnO₂ apresenta estabilidade eletroquímica suficiente para não afetar negativamente a durabilidade do catalisador durante a OER. Dessa forma, não é necessário assumir a presença de efeitos adicionais de passivação ou de sinergias eletrônicas que não tenham sido diretamente observadas experimentalmente. Essa diferenciação é importante para evitar uma superinterpretação do papel do suporte e para manter a discussão alinhada com o entendimento atual sobre os mecanismos de degradação de catalisadores para OER em meio ácido.

Figura 5.11 – Dissolução eletroquímica online do catalisador $\text{IrO}_x/\text{SnO}_2$ durante ciclos de potencial entre 1,1 e 1,6 V e medidos por SFC-ICP-MS.



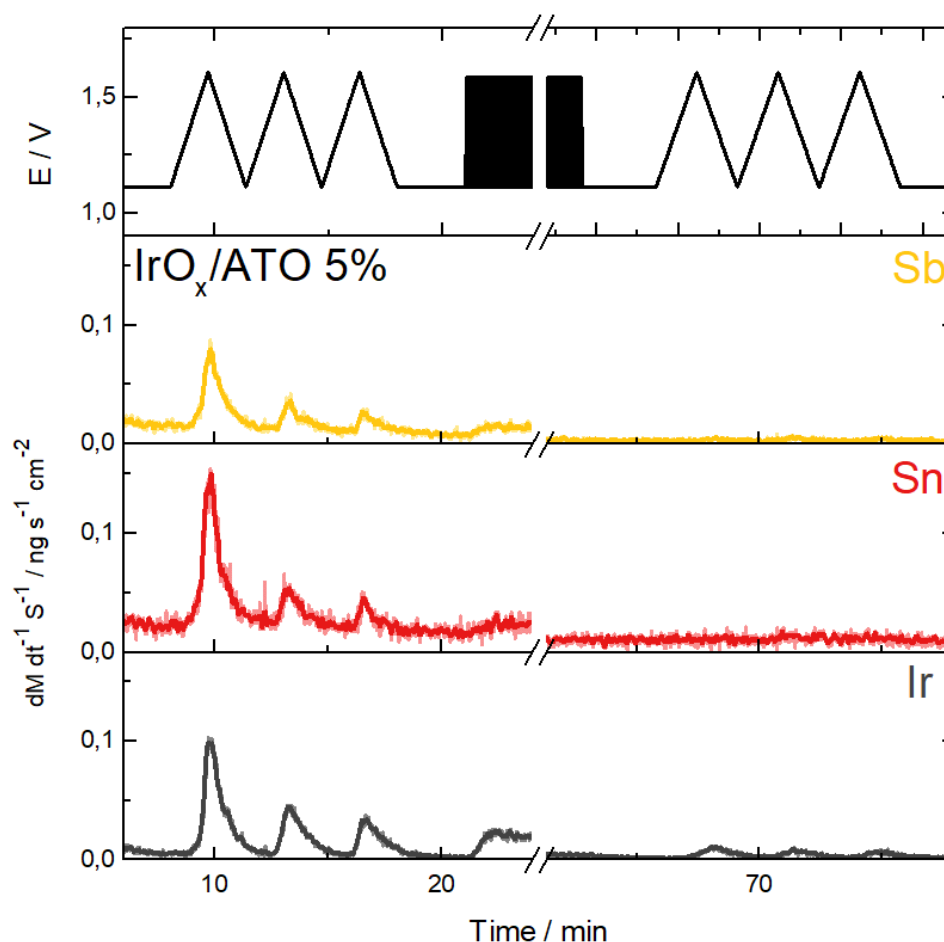
Fonte: O Autor

A figura 5.12, reúne simultaneamente as taxas de dissolução de Sb, Sn e Ir para o catalisador IrO_x/ATO 5%, permitindo uma análise comparativa dos processos de degradação dos diferentes constituintes do material. Observa-se que todos os elementos apresentam dissolução detectável nos instantes iniciais do ensaio, embora com intensidades distintas. O Sn exibe os maiores picos de dissolução ($\approx 0,15 \text{ ng s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$), seguido pelo Ir ($\approx 0,1 \text{ ng s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$), enquanto o Sb apresenta valores menores, mas ainda assim significativos. Esse comportamento demonstra que o suporte ATO sofre degradação conjunta dos seus dois componentes, o que pode afetar a estabilidade estrutural do material como um todo. A dissolução do Ir, por sua vez, ocorre de forma correlacionada à instabilidade do suporte, reforçando a relação entre degradação do óxido ativo e integridade da matriz de óxidos dopados.

Esse mecanismo de degradação cooperativa é coerente com a análise de Geiger *et al.* (2018), que destacaram que a instabilidade do suporte pode amplificar a dissolução do irídio por exposição de sítios desprotegidos e perda de conectividade

eletrônica. O trabalho de da Silva *et al.* (2020) fornece um aporte essencial para a interpretação desses resultados. Os autores investigaram IrO_x suportado em SnO_2 puro e em SnO_2 dopado com Sb, F e In, concluindo que dopantes não proporcionam melhorias significativas na atividade para OER, mas podem reduzir substancialmente a estabilidade do suporte, especialmente no caso do Sb. Os autores observaram que catalisadores baseados em ATO apresentam dissolução acentuada de Sn e Sb, levando a degradação progressiva do suporte e aumento da dissolução de irídio. Assim, o comportamento observado para o IrO_x/ATO 5% neste trabalho se alinha diretamente às conclusões de da Silva *et al.* (2020), reforçando que a dopagem com Sb embora amplamente utilizada para aumentar a condutividade elétrica pode ser prejudicial em condições de alto potencial, devido à instabilidade química do ATO.

Figura 5.12 – Dissolução eletroquímica online do catalisador IrO_x/ATO 5% durante ciclos de potencial entre 1,1 e 1,6 V e medidos por SFC-ICP-MS.



Fonte: O Autor

Dessa forma, os resultados aqui obtidos demonstram que a estabilidade eletroquímica dos catalisadores estudados não depende exclusivamente do óxido ativo, mas está fortemente associada à robustez química do suporte. Enquanto o IrO_x e o $\text{IrO}_x/\text{SnO}_2$ apresentam degradação limitada e estabilização rápida, o IrO_x/ATO mostra-se vulnerável à dissolução do suporte dopado, fenômeno que intensifica a degradação do irídio e compromete a durabilidade do catalisador. Em conjunto, os dados fortalecem a ideia de que estratégias baseadas apenas em aumentar a condutividade via dopagem do suporte não garantem estabilidade sob condições de OER em meio ácido, sendo necessário reconsiderar o papel e a viabilidade de suportes dopados, especialmente aqueles baseados em Sb.

6. CONCLUSÕES

O estudo desenvolvido ao longo desta dissertação permitiu compreender de forma aprofundada como o teor de antimônio influencia as propriedades estruturais, eletrônicas e eletroquímicas de suportes à base de SnO_2 dopado, bem como seu impacto direto no desempenho de catalisadores de IrO_x aplicados à reação de evolução de oxigênio em meio ácido. Os resultados obtidos reforçam a relevância do ATO como um dos suportes mais promissores para uso em eletrolisadores PEM, mas também evidenciam que sua estabilidade continua sendo um desafio crítico. Ficou claro que a simples busca por maior condutividade não é suficiente para garantir durabilidade, uma vez que teores excessivos de dopante podem acelerar processos de lixiviação e comprometer a integridade do suporte sob condições operacionais realistas. A identificação de uma faixa intermediária de dopagem, capaz de conciliar atividade elevada e maior resistência à degradação, representa uma contribuição significativa no avanço do design racional de catalisadores à base de irídio. Assim, esta dissertação reforça que a otimização de suportes condutores exige um equilíbrio delicado entre estrutura, composição e interação interfacial, destacando a importância de abordagens integradas que combinem síntese controlada, caracterizações avançadas e análises eletroquímicas multiescala. Os achados apresentados fornecem subsídios valiosos para novos desenvolvimentos no campo da catálise para eletrólise da água e contribuem para a evolução de tecnologias voltadas à produção sustentável de hidrogênio verde.

REFERÊNCIAS

- ABBOU, S. et al. Manipulating the Corrosion Resistance of SnO₂Aerogels through Doping for Efficient and Durable Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysis in Acidic Media. **ACS Catalysis**, v. 10, n. 13, p. 7283–7294, 2020.
- AKYÜZ, E. S.; TELLİ, E.; FARSAK, M. Hydrogen generation electrolyzers: Paving the way for sustainable energy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 81, n. July, p. 1338–1362, 2024.
- ALI KHAN, I. et al. Reduced valence state of iridium supported on antimony doped tin oxide as a highly active and robust oxygen evolution reaction electrocatalyst for proton exchange membrane-based electrolysis. **Applied Surface Science**, v. 646, n. August 2023, p. 158924, 2024.
- AHMAD, T.; ANSARI, M. Z. Structural and optical characteristics of Sb doped SnO₂ nanoparticles and their boosted photocatalytic activity under visible light irradiation. **Ceramics International**, v. 49, n. 22, p. 35740–35756, 2023.
- ANAND, C. et al. Green hydrogen for a sustainable future: A review of production methods, innovations, and applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 111, n. February, p. 319–341, 2025.
- ANSARI, M. et al. Comparative study of Sb-doped SnO₂ nanoparticles prepared from sol-gel and sonochemical methods. 2025.
- AQEEL, T. et al. Efficient one-pot synthesis of antimony-containing mesoporous tin dioxide nanostructures for gas-sensing applications. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 104797, 2023.
- ARCOS, J. M. M.; SANTOS, D. M. F. The Hydrogen Color Spectrum: Techno-Economic Analysis of the Available Technologies for Hydrogen Production. **Gases**, v. 3, n. 1, p. 25–46, 2023.
- ARDIZZONE, S.; FREGONARA, G.; TRASATTI, S. P. “Inner” and “outer” active surface of RuO₂ electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 35, n. 1, p. 263–267, 1 jan. 1990.

AYDIN, M. et al. From public policy towards the green energy transition: Do economic freedom, economic globalization, environmental policy stringency, and material productivity matter? **Energy**, v. 311, n. September, p. 133404, 2024.

BABIC, U. et al. Critical Review—Identifying Critical Gaps for Polymer Electrolyte Water Electrolysis Development. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164, n. 4, p. F387–F399, 2017.

BALASUBRAMANIAN, K.; VENKATACHARI, G. Synthesis and characterization of Sb doped SnO₂ for the photovoltaic applications: Different route. **Materials Research Express**, v. 6, n. 12, 2019.

BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. **Progress in Surface Science**, v. 79, n. 2–4, p. 47–154, 2005.

BECKER, H. et al. Impact of impurities on water electrolysis: a review. **Sustainable Energy and Fuels**, v. 7, n. 7, p. 1565–1603, 2023.

BENRABAH, B. et al. Impedance studies of Sb doped SnO₂ thin film prepared by sol gel process. **Superlattices and Microstructures**, v. 50, n. 6, p. 591–600, 2011.

BESTAOU, N., PROUZET, E. A Chimie Douce Route to Pure Iridium Oxide. **Chemistry of Materials**, v. 9, n. 4, p. 1036–1041, 1997.

BONU, V. et al. Photoluminescence of oxygen vacancies and hydroxyl group surface functionalized SnO₂ nanoparticles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 15, p. 9794–9801, 2015.

BORNET, A. et al. Influence of Temperature on the Performance of Carbon- and ATO-supported Oxygen Evolution Reaction Catalysts in a Gas Diffusion Electrode Setup. **ACS Catalysis**, v. 13, n. 11, p. 7568–7577, 2023.

BOTER-CARBONELL, J. et al. IrO_x Supported on Submicron-Sized Anatase TiO₂ as a Catalyst for the Oxygen Evolution Reaction. **Catalysts**, v. 15, n. 1, p. 1–20, 2025.

CHA, J. I. et al. Improved utilization of IrO_x on Ti₄O₇ supports in membrane electrode assembly for polymer electrolyte membrane water electrolyzer. **Catalysis Today**, v. 403, n. January, p. 19–27, 2022.

CHEN, L. et al. Recent Research on Iridium-Based Electrocatalysts for Acidic Oxygen Evolution Reaction from the Origin of Reaction Mechanism. **Small**, v. 2403845, p. 1–25, 2024.

CHEN, W.-H. Progress in Green Energy and Fuel for Sustainability. **Green Energy and Fuel Research**, p. 1–10, 2024.

CHEREVKO, S. et al. Dissolution of noble metals during oxygen evolution in acidic media. **ChemCatChem**, v. 6, n. 8, p. 2219–2223, 2014.

CHEREVKO, S. *et al.* Oxygen evolution activity and stability of iridium in acidic media. Part 2. – Electrochemically grown hydrous iridium oxide. **Journal of electroanalytical chemistry (Lausanne, Switzerland)**, v. 774, p. 102–110, 2016b.

CHEREVKO, S. et al. Oxygen evolution activity and stability of iridium in acidic media. Part 1. – Metallic iridium. **Journal of electroanalytical chemistry (Lausanne, Switzerland)**, v. 773, p. 69–78, 2016a.

CHIANG, Y. C.; PU, Z. H.; WANG, Z. Study on Oxygen Evolution Reaction of Ir Nanodendrites Supported on Antimony Tin Oxide. **Nanomaterials**, v. 13, n. 15, 2023.

COGNARD, G. et al. Benefits and limitations of Pt nanoparticles supported on highly porous antimony-doped tin dioxide aerogel as alternative cathode material for proton-exchange membrane fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 201, p. 381–390, 2017.

COJOCARU, B. et al. Nanoscale insights into doping behavior, particle size and surface effects in trivalent metal doped. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 4–12, 2017.

COSTA LIMA LEITE DE ALBUQUERQUE JUNIOR, B. et al. Baseline to support the Brazilian Hydrogen Strategy. FEDERAL GOVERNMENT MINISTRY OF MINES AND ENERGY MME. 2021.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. Elements of X-ray diffraction: Pearson new international edition. 3. ed. Londres, England: **Pearson Education**, 2013.

DAIANE FERREIRA DA SILVA, C. et al. Oxygen Evolution Reaction Activity and Stability Benchmarks for Supported and Unsupported IrO_x Electrocatalysts. **ACS Catalysis**, v. 11, n. 7, p. 4107–4116, 2021.

DA SILVA, G. C. et al. Oxygen Evolution Reaction on Tin Oxides Supported Iridium Catalysts: Do We Need Dopants? **ChemElectroChem**, v. 7, n. 10, p. 2330–2339, 2020.

DASTAFKAN, K. et al. Operando monitoring of gas bubble evolution in water electrolysis by single high-frequency impedance. **EES catalysis**, v. 1, n. 6, p. 998–1008, 2023.

DENG, H. et al. Cobalt oxide-supported iridium oxide nanoparticles with strong metal oxide-support interaction for efficient acidic oxygen evolution reaction. **Materials horizons**, 2025.

DHAWAN, H. et al. Strong metal-support interactions in ZrO₂-supported IrO_x catalyst for efficient oxygen evolution reaction. **ChemCatChem**, v. 16, n. 1, 2024.

ELAMIN, N. Y.; INDUMATHI, T.; RANJITH KUMAR, E. Evaluation of physicochemical and biological properties of SnO₂ and Fe doped SnO₂ nanoparticles. **Ceramics**

ESQUIUS, J. R. et al. Mixed iridium-nickel oxides supported on antimony-doped tin oxide as highly efficient and stable acidic oxygen evolution catalysts. **Materials Futures**, v. 3, n. 1, 2024.

FANG, Z. et al. Doped TiO₂-supported IrO₂ electrocatalysts with high activity and durability toward the acidic oxygen evolution reaction. **CrystEngComm**, v. 26, n. 4, p. 475–483, 2023.

FENG, Z. et al. Investigation on Sensing Performance of Highly Doped Sb/SnO₂. **Sensors**, v. 22, n. 3, 2022.

FENG, Z. et al. Seven mechanisms of oxygen evolution reaction proposed recently: A mini review. **Chemical Engineering Journal**, v. 485, n. December 2023, p. 149992, 2024.

FRASSL, N. Optimising Large-Scale PEM Electrolysis for Green Hydrogen Production: A Comprehensive Techno-Economic Case Study by. v. 2024, 2024.

GABER, A. et al. Influence of calcination temperature on the structure and porosity of nanocrystalline SnO₂ synthesized by a conventional precipitation method. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, n. 1, p. 81–95, 2014.

GEIGER, S. et al. Stability limits of tin-based electrocatalyst supports. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 3–9, 2017.

GEIGER, S. *et al.* The stability number as a metric for electrocatalyst stability benchmarking. **Nature catalysis**, v. 1, n. 7, p. 508–515, 2018.

GOLDSTEIN, J. I. *et al.* **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: Third edition**. 3. ed. Nova Iorque, NY, USA: Kluwer Academic/Plenum, 2007.

GOLLASCH, M. et al. Comparative Analysis of Synthesis Routes for Antimony-Doped Tin Oxide-Supported Iridium and Iridium oxide Catalysts for OER in PEM Water Electrolysis. **Advanced Materials Interfaces**, v. 10, n. 15, 2023.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity: Second edition, 1982.

GUPTA, S. et al. Microstructural, optical and electrical investigations of Sb-SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 9, p. 3315–3322, 2013.

GURROLA, M. P. et al. High surface electrochemical support based on Sb-doped SnO₂. **Journal of Power Sources**, v. 243, p. 826–830, 2013.

HARTIG-WEISS, A. et al. Iridium Oxide Catalyst Supported on Antimony-Doped Tin Oxide for High Oxygen Evolution Reaction Activity in Acidic Media. **ACS Applied Nano Materials**, v. 3, n. 3, p. 2185–2196, 2020.

HOSSEINI, S. E.; WAHID, M. A. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 850–866, 2016.

HOWARTH, R. W.; JACOBSON, M. Z. How green is blue hydrogen? **Energy Science and Engineering**, v. 9, n. 10, p. 1676–1687, 2021.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. CO2 Emissions in 2023. **International Energy Agency**, v. 24, p. 22, 2023.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). *Global Hydrogen Review 2022*. 2022. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2022>. Acesso em: 25 set. 2025.

INCER-VALVERDE, J. et al. “Colors” of hydrogen: Definitions and carbon intensity. **Energy Conversion and Management**, v. 291, n. January, p. 117294, 2023.

ISLAM, J. et al. Enhancing oxygen evolution reaction performance in PEM water electrolyzers through support pore structure optimization. **Catalysis Today**, v. 425, n. June 2023, p. 114349, 2024.

JANG, H. et al. Metal–support interaction can deactivate IrOx/Sb:SnO2 OER catalysts in polyol process. **ACS applied energy materials**, v. 5, n. 8, p. 9297–9302, 2022.

JANG, H.; LEE, J. Iridium oxide fabrication and application: A review. **Journal of Energy Chemistry**, v. 46, p. 152–172, 2020.

JARADAT, M. et al. Green Hydrogen in Focus: A Review of Production Technologies, Policy Impact, and Market Developments. **Energies**, v. 17, n. 16, 2024.

JIMÉNEZ-MORALES, I. et al. A comprehensive activity-stability correlation study of tantalum-doped tin oxide as a support for iridium oxide in low loading water electrolysis cell anodes. **RSC Applied Interfaces**, v. 2, n. 4, p. 965–975, 2025.

JOVANOVIČ, P. et al. Electrochemical Dissolution of Iridium and Iridium Oxide Particles in Acidic Media: Transmission Electron Microscopy, Electrochemical Flow Cell Coupled to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, and X-ray Absorption Spectroscopy Study. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 36, p. 12837–12846, 2017.

KASIAN, O. et al. Degradation of iridium oxides via oxygen evolution from the lattice: Correlating atomic scale structure with reaction mechanisms. **Energy and Environmental Science**, v. 12, n. 12, p. 3548–3555, 2019.

KHAN, I. A. et al. Selection on antimony-doped tin oxide (ATO) as an efficient support for iridium-based oxygen evolution reaction (OER) catalyst in acidic media. **Materials Chemistry and Physics**, v. 308, n. April, p. 128192, 2023.

KLEIN, J. et al. Cerium-Modified Mesoporous Antimony Doped Tin Oxide as Intercalation-Free Charge Storage Layers for Electrochromic Devices. **Advanced Functional Materials**, v. 33, n. 4, 2023.

KIM, Jaewon et al. Ultrasonic spray pyrolysis of antimony-doped tin oxide transparent conductive coatings. **Advanced materials interfaces**, v. 7, n. 18, p. 2000655, 2020.

KIM, S. P.; CHOI, M. Y.; CHOI, H. C. Photocatalytic activity of SnO₂ nanoparticles in methylene blue degradation. **Materials Research Bulletin**, v. 74, p. 85–89, 2016.

KOJ, J. C. et al. Green hydrogen production by PEM water electrolysis up to the year 2050: Prospective life cycle assessment using learning curves. **Journal of Industrial Ecology**, v. 29, n. 1, p. 145–158, 2025.

KOST, M. et al. Chemical Epitaxy of Iridium Oxide on Tin Oxide Enhances Stability of Supported OER Catalyst. **Small**, v. 2404118, p. 1–12, 2024.

LAM, A. et al. Structure of Iridium Oxides and Their Oxygen Evolution Electrocatalysis in Acidic Media. **ACS Catalysis**, p. 8414–8425, 2025.

LE, T. T. et al. Fueling the future: A comprehensive review of hydrogen energy systems and their challenges. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 54, p. 791–816, 2024.

LEE, C. et al. Catalyst-Support Interactions in Zr₂ON₂-Supported IrO_x Electrocatalysts to Break the Trade-Off Relationship Between the Activity and Stability in the Acidic Oxygen Evolution Reaction. **Advanced Functional Materials**, v. 33, n. 25, 2023.

LEE, G. R. et al. Efficient and sustainable water electrolysis achieved by excess electron reservoir enabling charge replenishment to catalysts. **Nature Communications**, v. 14, n. 1, p. 1–12, 2023.

LEJEUNE, M. et al. Balancing Energy and Material Efficiency in Green Hydrogen Production via Water Electrolysis. **Procedia CIRP**, v. 122, p. 958–963, 2024.

LEKSHMY, S. S.; JOY, K. Effect of Different Dopants in Structural, Electrical and Optical Properties of SnO₂ Thin Films Prepared by Sol Gel Technique. **International Journal of Engineering Research & Technology**, v. 3, n. 08, p. 1–4, 2015.

LIANG, C. et al. Role of Electrolyte pH on Water Oxidation for Iridium Oxides. **Journal of the American Chemical Society**, v. 146, n. 13, p. 8928–8938, 2024.

LI, G. et al. Nanostructured IrO_x supported on N-doped TiO₂ as an efficient electrocatalyst towards acidic oxygen evolution reaction. **RSC Advances**, v. 12, n. 45, p. 28929–28936, 2022.

LI, G. et al. Enhanced Electrocatalytic Performance of IrO_x by Employing F-Doped TiO₂ as Support towards Acidic Oxygen Evolution Reaction. **ChemCatChem**, v. 14, n. 22, 2022.

LI, H. et al. Ti-Doped SnO₂ Supports IrO₂ Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction (OER) in PEM Water Electrolysis. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 11, n. 3, p. 1121–1132, 2023.

LI, J. et al. Acidic Oxygen Evolution Reaction: Fundamental Understanding and Electrocatalysts Design. **ChemSusChem**, v. 17, n. 15, 2024.

LI, L. et al. Recent Progress in Advanced Electrocatalyst Design for Acidic Oxygen Evolution Reaction. **Advanced Materials**, v. 33, n. 50, p. 1–24, 2021.

LI, R. et al. IrW nanochannel support enabling ultrastable electrocatalytic oxygen evolution at 2 A cm⁻² in acidic media. **Nature Communications**, v. 12, n. 1, p. 1–10, 2021.

LI, W. et al. Recent Advances in Iridium-based Electrocatalysts for Acidic Electrolyte Oxidation. **ChemSusChem**, v. 17, n. 13, 2024.

LI, X. et al. Phosphorus doping engineering induces the oxygen defect-rich metallic IrOx layer on the cobalt oxide surface for efficient and stable OER. **Materials Today Energy**, v. 48, n. December 2024, p. 101772, 2025.

LIN, Y. et al. Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Acidic Media. **Advanced Materials**, v. 35, n. 22, p. 1–38, 2023.

LIN, Z.; WANG, T.; LI, Q. Designing active and stable Ir-based catalysts for the acidic oxygen evolution reaction. **Industrial Chemistry & Materials**, v. 1, n. 3, p. 299–311, 2023.

LOGAR, A. et al. Bubble trouble: Quantifying the effects of bubbles on the electrochemical interface. **ACS catalysis**, v. 15, n. 8, p. 6380–6385, 2025.

LONČAR, A. et al. Inter-relationships between Oxygen Evolution and Iridium Dissolution Mechanisms. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 61, n. 14, 2022.

LUKE, S. et al. High performance acidic water electrooxidation catalysed by manganese–antimony oxides promoted by secondary metals. **EES Catalysis**, v. 1, n. 5, p. 730–741, 2023.

LUO, H. et al. High Surface Area Antimony-Doped Tin Oxide Electrodes Templated by Graft Copolymerization. Applications in Electrochemical and Photoelectrochemical Catalysis. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 45, p. 25121–25128, 2015.

MA, Q.; MU, S. Acidic oxygen evolution reaction: Mechanism, catalyst classification, and enhancement strategies. **Interdisciplinary Materials**, v. 2, n. 1, p. 53–90, 2023.

MACARIO, L. R. et al. Thermoelectric properties of Sb-doped tin oxide by a one-step solid-state reaction. **Ceramics International**, v. 48, n. 3, p. 3585–3591, 2022.

MIGLIAVACCA, G. et al. Hydrogen: Prospects and Criticalities for Future Development and Analysis of Present EU and National Regulation. **Energies**, v. 17, n. 19, 2024.

MINGUZZI, A. et al. Fixed energy X-ray absorption voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 85, n. 15, p. 7009–7013, 2013.

MOHAMED, R. et al. Facile deposition of Pt nanoparticles on Sb-doped SnO₂ support with outstanding active surface area for the oxygen reduction reaction. **Catalysis Science and Technology**, v. 8, n. 10, p. 2672–2685, 2018.

MONTILLA, F. et al. Preparation and Characterization of Antimony-Doped Tin Dioxide Electrodes. Part 1. Electrochemical Characterization. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 16, p. 5036–5043, 2004.

MORIAU, L. et al. Supported Iridium-based Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysts - Recent Developments. **ChemCatChem**, v. 14, n. 20, 2022.

NAGAR, R. et al. Recent developments in state-of-the-art hydrogen energy technologies – Review of hydrogen storage materials. **Solar Compass**, v. 5, n. December 2022, p. 100033, 2023.

NAGARANI, S. et al. Synthesis and characterization of binary transition metal oxide/reduced graphene oxide nanocomposites and its enhanced electrochemical properties for supercapacitor applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 14, p. 11738–11748, 1 jul. 2018.

NAITO, T. et al. Recent advances in understanding oxygen evolution reaction mechanisms over iridium oxide. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 8, n. 11, p. 2900–2917, 1 jun. 2021.

NEEF, C. et al. Morphology and agglomeration control of LiMnPO₄ micro- and nanocrystals. **Langmuir**, v. 29, n. 25, p. 8054–8060, 2013.

NEWTON, J. E. et al. Nanoparticle catalysts for proton exchange membrane fuel cells: Can surfactant effects be beneficial for electrocatalysis? **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 23, p. 11435–11446, 2014.

NNABUIFE, S. G. et al. Integration of renewable energy sources in tandem with electrolysis: A technology review for green hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 107, n. December 2023, p. 218–240, 2025.

OBRADOVIĆ, M. D. et al. Electrochemically deposited iridium-oxide: Estimation of intrinsic activity and stability in oxygen evolution in acid solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 881, p. 3–5, 2021.

OH, H. S. et al. Electrochemical Catalyst-Support Effects and Their Stabilizing Role for IrOx Nanoparticle Catalysts during the Oxygen Evolution Reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 38, p. 12552–12563, 2016.

OH, H. S. et al. Oxide-supported Ir nanodendrites with high activity and durability for the oxygen evolution reaction in acid PEM water electrolyzers. **Chemical Science**, v. 6, n. 6, p. 3321–3328, 2015.

OH, H. S.; NONG, H. N.; STRASSER, P. Preparation of mesoporous Sb-, F-, and in-doped SnO₂ bulk powder with high surface area for use as catalyst supports in electrolytic cells. **Advanced Functional Materials**, v. 25, n. 7, p. 1074–1081, 2015.

OLIVEIRA, A. M.; BESWICK, R. R.; YAN, Y. A green hydrogen economy for a renewable energy society. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 33, p. 100701, 2021.

PARISTECH, M. Nouvelles électrodes pour l' électrolyse de l' eau basse température (PEMWE) à base d' aérogels de dioxyde d' étain (SnO₂) dopé (Sb ou Ta) comme support de Lluís SOLÀ-HERNÁNDEZ. 2021.

QIN, R. et al. Ru/Ir-Based Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction in Acidic Conditions: From Mechanisms, Optimizations to Challenges. **Advanced Science**, v. 11, n. 21, 2024.

QU, H. Y. et al. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction in acidic media: Progress and challenges. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 11, n. 10, 2021.

RABASCALL, J. B.; MIRLEKAR, G. Sustainability analysis and simulation of a Polymer Electrolyte Membrane (PEM) electrolyser for green hydrogen production. Proceedings of the 64th International Conference of Scandinavian Simulation Society, **SIMS 2023 Västerås**, Sweden, September 25-28, 2023, v. 200, n. 1, p. 110–117, 2023.

RAJAN, Z. S. H. S. et al. Organometallic chemical deposition of crystalline iridium oxide nanoparticles on antimony-doped tin oxide support with high-performance for the oxygen evolution reaction. **Catalysis Science and Technology**, v. 10, n. 12, p. 3938–3948, 2020.

REZAEI SADR, N.; BAHRDO, T.; TAGHIZADEH, R. Impacts of Paris agreement, fossil fuel consumption, and net energy imports on CO₂ emissions: a panel data approach for three West European countries. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 24, n. 5, p. 1521–1534, 2022.

RISTIĆ, M. et al. Dependence of nanocrystalline SnO₂ particle size on synthesis route. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 303, n. 2, p. 270–280, 2002.

RONG, C. et al. Advances in Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysts via Direct Oxygen–Oxygen Radical Coupling Pathway. **Advanced Materials**, v. 37, n. 9, 2025.

RONG, C. et al. Breaking the Activity and Stability Bottlenecks of Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reactions in Acids. **Advanced Materials**, v. 35, n. 49, 2023.

RUIZ ESQUIUS, J. et al. Effect of Base on the Facile Hydrothermal Preparation of Highly Active IrO_x Oxygen Evolution Catalysts. **ACS Applied Energy Materials**, v. 3, n. 1, p. 800–809, 2020.

RUIZ ESQUIUS, J. et al. Lithium-Directed Transformation of Amorphous Iridium (Oxy)hydroxides To Produce Active Water Oxidation Catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 145, n. 11, p. 6398–6409, 2023.

SANJAY, S. et al. Stepwise Understanding on Hydrolysis Formation of the - IrO_x Nanoparticles as Highly Active Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction. **Electrocatalysis**, p. 291–300, 2024.

SCHULER, T. et al. Towards a generic understanding of oxygen evolution reaction kinetics in polymer electrolyte water electrolysis. **Energy and Environmental Science**, v. 13, n. 7, p. 2153–2166, 2020.

SHANMUGAM, G. 200 Years of Fossil Fuels and Climate Change (1900–2100). **Journal of the Geological Society of India**, v. 99, n. 8, p. 1043–1062, 2023.

SHARMA, S. et al. Preparation and electrochemical properties of nanoporous transparent antimony-doped tin oxide (ATO) coatings. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 3, p. 699–706, 2013.

SHIVA KUMAR, S.; LIM, H. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. **Energy Reports**, v. 8, p. 13793–13813, 2022.

ŠIMONOVÁ, P.; PABST, W.; CIBULKOVÁ, J. Crystallite size of pure tin oxide ceramics and its growth during sintering determined from XRD line broadening – A methodological case study and a practitioners' guide. **Ceramics International**, v. 47, n. 24, p. 35333–35347, 2021.

SLATER, B. et al. Study of Surface Segregation of Antimony on SnO₂ Surfaces by Computer Simulation Techniques. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 48, p. 10644–10650, 2 dez. 1999.

SONG, X. et al. Deposition of IrO₂ on Nb-doped SnO₂ as Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reactions. Journal Wuhan University of Technology, **Materials Science Edition**, v. 37, n. 6, p. 1180–1184, 2022.

SONG, Y. et al. Engineering Ir-based catalysts for high current density applications in proton exchange membrane water electrolyzers. **Energy & environmental science**, 2025.

STIBER, S. et al. A high-performance, durable and low-cost proton exchange membrane electrolyser with stainless steel components. **Energy and Environmental Science**, v. 15, n. 1, p. 109–122, 2022.

STROPPIA, D. G. et al. Dopant segregation analysis on Sb:SnO₂ nanocrystals. **Chemistry - A European Journal**, v. 17, n. 41, p. 11515–11519, 2011.

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.

SUN, M.; LIU, J.; DONG, B. Effects of Sb doping on the structure and properties of SnO₂ films. **Current Applied Physics**, v. 20, n. 3, p. 462–469, 1 mar. 2020.

TANG, L. et al. Metal-oxygen bonding characteristics dictate activity and stability differences of RuO₂ and IrO₂ in the acidic oxygen evolution reaction. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 27, n. 18, p. 9369–9378, 2025.

THAO, N. T. T. et al. Current Trends of Iridium-Based Catalysts for Oxygen Evolution Reaction in Acidic Water Electrolysis. **Small Science**, v. 4, n. 1, 2024.

TRAN, H. P. et al. Reactivity and Stability of Reduced Ir-Weight TiO₂-Supported Oxygen Evolution Catalysts for Proton Exchange Membrane (PEM) Water Electrolyzer Anodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 146, n. 46, p. 31444–31455, 2024.

TUMALA, M. M.; SALISU, A.; NMADU, Y. B. Climate change and fossil fuel prices: A GARCH-MIDAS analysis. **Energy Economics**, v. 124, n. June, p. 106792, 2023.

TÜYSÜZ, H. Alkaline Water Electrolysis for Green Hydrogen Production. **Accounts of Chemical Research**, 2023.

VAN DER MERWE, M. et al. Unravelling the mechanistic complexity of the oxygen evolution reaction and Ir dissolution in highly dimensional amorphous hydrous iridium oxides. **Energy and Environmental Science**, v. 18, n. 3, p. 1214–1231, 2024.

VIANA, N. M.; DOS ANJOS, S. S. N. Hidrogênio carbono Neutro ou Negativo a partir de Biomassas e Biocombustíveis no Brasil: Uma Análise Webométrica. n. 1, p. 167–186, 2021.

VOLOSIN, A. M. et al. One-pot synthesis of highly mesoporous antimony-doped tin oxide from interpenetrating inorganic/organic networks. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 35, p. 13232–13240, 2011.

VYAWAHARE, P. et al. From Langmuir isotherm to Brunauer–Emmett–Teller isotherm. **AIChE Journal**, v. 68, n. 3, p. 0–3, 2022.

WANG, C. R. et al. Proton Exchange Membrane (PEM) Water Electrolysis: Cell-Level Considerations for Gigawatt-Scale Deployment. **Chemical Reviews**, v. 125, n. 3, p. 1257–1302, 2025.

WANG, C.; SCHECHTER, A.; FENG, L. Iridium-based catalysts for oxygen evolution reaction in acidic media: Mechanism, catalytic promotion effects and recent progress. **Nano Research Energy**, v. 2, n. 2, 2023.

WANG, C., YANG, F., FENG, L. Recent advances in iridium-based catalysts with different dimensions for the acidic oxygen evolution reaction. **Nanoscale horizons**, v. 8, n. 9, p. 1174–1193, 2023.

WANG, J. et al. Comparative experimental study of alkaline and proton exchange membrane water electrolysis for green hydrogen production. **Applied Energy**, v. 379, n. September 2024, p. 124936, 2025.

WANG, L. et al. Improving the activity and stability of Ir catalysts for PEM electrolyzer anodes by SnO₂:Sb aerogel supports: does V addition play an active role in electrocatalysis? **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 7, p. 3172–3178, 2017.

WANG, S. et al. Recent advances in noble metal-based catalysts for CO oxidation. **RSC Advances**, v. 14, n. 42, p. 30566–30581, 2024.

WANG, Q. et al. Long-Term Stability Challenges and Opportunities in Acidic Oxygen Evolution Electrocatalysis. **Angewandte Chemie**, v. 135, n. 11, 2023.

WANG, Y. et al. Ordered mesoporous Sb-, Nb-, and Ta-doped SnO₂ thin films with adjustable doping levels and high electrical conductivity. **ACS Nano**, v. 3, n. 6, p. 1373–1378, 2009.

WANG, Y. et al. Tuning Electrical and Optical Properties of SnO₂ Thin Films by Dual-Doping Al and Sb. **Coatings**, v. 15, n. 6, 2025.

WEI, Z. et al. Lanthanum-assisted lattice anchoring of iridium in Co₃O₄ for efficient oxygen evolution reaction in low-iridium water electrolysis. **Nature Communications**, v. 16, n. 1, p. 1–14, 2025.

WU, H. et al. Enhanced supercapacitance in anodic TiO₂ nanotube films by hydrogen plasma treatment. **Nanotechnology**, v. 24, n. 45, 2013.

WU, Q. et al. Advances and status of anode catalysts for proton exchange membrane water electrolysis technology. *Materials Chemistry Frontiers*, v. 7, n. 6, p. 1025–1045, 2023.

XIANG, C.; PAPADANTONAKIS, K. M.; LEWIS, N. S. Principles and implementations of electrolysis systems for water splitting. **Materials Horizons**, v. 3, n. 3, p. 169–173, 2016.

XU, G. et al. Metal-support interactions alter the active species on IrO_x for electrocatalytic water oxidation. *Journal of materials chemistry. A*, **Materials for energy and sustainability**, v. 11, n. 28, p. 15204–15210, 2023.

XU, Ge-Yang *et al.* Metal-support interactions alter the active species on IrO_x for electrocatalytic water oxidation. *Journal of materials chemistry. A*, **Materials for energy and sustainability**, v. 11, n. 28, p. 15204–15210, 2023.

YANG, D. et al. Patent analysis on green hydrogen technology for future promising technologies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 83, p. 32241–32260, 2023.

YANG, D. et al. Single-faceted IrO₂ monolayer enabling high-performing proton exchange membrane water electrolysis beyond 10,000 h stability at 1.5 A cm⁻². **Nature communications**, v. 16, n. 1, p. 7236, 2025.

YANG, Y.; WANG, Y.; YIN, S. Oxygen vacancies confined in SnO₂ nanoparticles for desirable electronic structure and enhanced visible light photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 420, p. 399–406, 2017.

YOON, H.; JU, B.; KIM, D. W. Perspectives on the development of highly active, stable, and cost-effective OER electrocatalysts in acid. **Battery Energy**, v. 2, n. 5, 2023.

YU, Y. et al. Iridium-based electrocatalysts for acidic oxygen evolution reaction. **Journal of Energy Chemistry**, v. 103, p. 200–224, 2025.

ZAGALSKAYA, A.; ALEXANDROV, V. Mechanistic study of IrO₂ dissolution during the electrocatalytic oxygen evolution reaction. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 11, n. 7, p. 2695–2700, 2020.

ZERADJANIN, A. R. et al. Activity and Stability of Oxides During Oxygen Evolution Reaction---From Mechanistic Controversies Toward Relevant Electrocatalytic Descriptors. **Frontiers in Energy Research**, v. 8, n. January, p. 1–17, 2021.

ZHANG, D. et al. Microstructure and electrical properties of antimony-doped tin oxide thin film deposited by sol-gel process. **Materials Chemistry and Physics**, v. 98, n. 2–3, p. 353–357, 2006.

ZHANG, H. et al. Tuning the oxygen vacancies and mass transfer of porous conductive ceramic supported IrO_x catalyst via polyether-derived composite oxide pyrolysis: Toward a highly efficient oxygen evolution reaction catalyst for water electrolysis. **Advanced Composites and Hybrid Materials**, v. 7, n. 2, p. 1–13, 2024.

ZHANG, K. et al. International Journal of Hydrogen Energy Amorphous iridium oxide coating on TiO₂ for efficient electrocatalytic oxygen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 69, n. May, p. 1105–1112, 2024.

ZHANG, K. *et al.* Support-tuned iridium reconstruction with crystalline phase dominating acidic oxygen evolution. **Nature communications**, v. 16, n. 1, p. 8164, 2025.

ZHANG, J.; GAO, L. Synthesis and characterization of antimony-doped tin oxide (ATO) nanoparticles. **Inorganic Chemistry Communications**. v. 7, p. 91–93, 2004.

ZHANG, X. et al. Metal–Support Interaction of Carbon–Based Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction. **Nanoenergy Advances**, v. 3, n. 1, p. 48–72, 2023.

ZHANG, Z. et al. Bubbles management for enhanced catalytic water splitting performance. **Catalysts (Basel, Switzerland)**, v. 14, n. 4, p. 254, 2024.

ZHAO, F. et al. Increasing Iridium Oxide Activity for the Oxygen Evolution Reaction with Hafnium Modification. **Journal of the American Chemical Society**, v. 143, n. 38, p. 15616–15623, 2021.

ZHAO, S. et al. Determining the Electrochemically Active Area of IrO_x Powder Catalysts in an Operating Proton Exchange Membrane Electrolyzer. **ECS Transactions**, v. 69, n. 17, p. 877–881, 2015.

ZHONG, X. et al. Effect of calcining temperature and time on the characteristics of Sb-doped SnO₂ nanoparticles synthesized by the sol-gel method. **Particuology**, v. 10, n. 3, p. 365–370, 2012.

ZUCA, S.; TERZI, M.; ZAHARESCU, M. Contribution to the study of SnO₂-based ceramics - Part II Effect of various oxide additives on the sintering capacity and electrical conductivity of SnO₂. **Journal of Materials Science**, v. 26, n. 6, p. 1673–1676, 1991.