

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“ESTUDO DA SÉRIE $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ E FOLHAS DE
GRAFITE PIROLÍTICO EM REAÇÕES DE
DESPRENDIMENTO DE OXIGÊNIO”**

Cipriano Benedito Gozzo*

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de
concentração: FÍSICO - QUÍMICA

Orientador: Prof. Dr. Edson Roberto Leite

***Bolsista CAPES**

São Carlos – SP

2020



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Cipriano Benedito Gozzo, realizada em 17/04/2020.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Edson Roberto Leite (UFSCar)

Prof. Dr. Fabio Henrique Barros de Lima (IQSC/USP)

Prof. Dr. Luís Fernando da Silva (UFSCar)

Prof. Dr. Nerilso Bocchi (UFSCar)

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro (IFSC/USP)

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

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

Agradecimentos

- Agradeço a Deus pelos caminhos guiados que proporcionaram chegar a conclusão desta jornada.
- Aos meus familiares, minha mãe Marinalva, meu pai Inácio e meus irmãos, pelo apoio e confiança a mim depositado, contribuindo de forma construtiva para o meu desenvolvimento pessoal.
- À minha futura esposa Lorena Martelli por ter me acompanhado ao longo dessa etapa, estando sempre ao meu lado nos momentos bons e difíceis, me apoiando e incentivando para sempre seguir em frente.
- Ao Prof. Dr. Edson R. Leite pela orientação e contribuição no desenvolvimento científico e profissional.
- Aos membros da banca pela participação e contribuições.
- Aos amigos, Fabricio, Mario, Marcelo Martinho, Josiane Souza, Gabriel Rocha, Mitchell, Júlio Szancoski, Wyllamanney e Rebecca, pelas contribuições científicas, conversas e risadas que tornaram essa etapa muito mais agradável.
- A todos alunos e professores do LIEC e CDMF por todas as contribuições e auxílios.
- Ao CNPEM e LNNano pela colaboração no desenvolvimento da pesquisa.
- À FAPESP e CNPQ pela infraestrutura e auxílios financeiros à pesquisa.
- O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| TABELA 1 - Concentração utilizada para preparar os eletrocatalisadores depositados sobre PGS. | 23 |
| TABELA 2 - Parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento de Rietveld das fases $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ | 31 |
| TABELA 3 - Parâmetros estatísticos e fases secundárias obtidos pelo refinamento de Rietveld das fases $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ | 31 |
| TABELA 4 - Energias de ligação extraídas dos espectros XPS dos pós de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0, 0,3, 0,6$ e $0,9$). | 34 |

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| FIGURA 1 - Gráfico referente ao número de documentos em função do ano de publicação (Base de dados SCOPUS)..... | 1 |
| FIGURA 2 – Figura explicativa das reações envolvidas em meio ácido para a produção de hidrogênio e oxigênio moleculares. | 3 |
| FIGURA 3 - Figura de mérito para a aplicabilidade de eletrocatalisadores para atividade em RDO. Adaptado da referência (TAHIR et al., 2017). | 6 |
| FIGURA 4 - Exemplo de uma estrutura do tipo perovskita (ABO_3) A: cátion maior de metal alcalino e/ou terra rara; B: cátion menor de metal de transição; O: íon oxigênio (TANAKA; MISONO, 2001)..... | 8 |
| FIGURA 5 - (a) Gráfico do potencial em função do número de elétrons; (b) Comparação entre a perovskita $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ com o eletrocatalisador IrO_2 . Adaptado da referência (SUNTIVICH, 2011). | 9 |
| FIGURA 6 - Representação esquemática da fase $LaNiO_3$. Representação retirada do artigo (ALVES et al., 2019)..... | 11 |
| Figura 7 - Representação do preenchimento do orbital e_g do Ni^{3+} e Ni^{2+} | 12 |
| FIGURA 8 - Condutividade elétrica em função da quantidade de Fe na série $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$. Adaptada da referência (CHIBA et al. 1999). | 13 |
| FIGURA 9 - Síntese de materiais por coprecipitação. | 15 |
| FIGURA 10 - Esquema de deposição de materiais sobre substratos. | 15 |
| FIGURA 11 - Fotografia do PGS com espessura de 70 μm (centro) e ilustrações do plano vertical (esquerda) e do plano basal (direita) da estrutura do PGS. ... | 18 |
| FIGURA 12- Fotografias: (a) Precursores para síntese da fase $LaNiO_3$ secos a 100 $^{\circ}C$ por 12 h; (b) $LaNiO_3$ calcinado a 900 $^{\circ}C$ por 4 h sob fluxo de oxigênio. | 20 |
| FIGURA 13 - Fotografia representativa da solução de dispersão do eletrocatalisador $LaNiO_3$ | 21 |
| FIGURA 14 - Célula eletroquímica utilizada para a eletrodeposição de hidróxidos de Ni e Fe sobre substrato de PGS..... | 22 |
| FIGURA 15 - Otimização da temperatura de calcinação. (a) Curva termogravimétrica dos precursores para formação da fase $LaNiO_3$; (b) Padrão de DRX dos pós calcinados a 600 e 900 $^{\circ}C$ | 28 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 16 - Evolução estrutural da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. (a) Padrão de DRX dos pós calcinados a 900 °C das fases $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$; (b) Ampliação para observar os deslocamentos dos picos com a adição de Fe^{3+} | 29 |
| FIGURA 17 - Gráficos dos refinamentos de Rietveld. (a) LaNiO_3 ; (b) $\text{LaNi}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$; (c) $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$; (d) $\text{LaNi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$ | 30 |
| FIGURA 18 - (a) Espectros de XPS dos pós $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0, 0,3, 0,6$ e $0,9$); (b) Ampliação nos espectros de XPS, ressaltando a intensificação dos sinais de Fe, de acordo com o aumento dos íons Fe^{3+} incorporados na rede cristalina. | 32 |
| FIGURA 19 - (a) Espectros XPS do nível La 3d e Ni 2p de alta resolução dos pós $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0, 0,3, 0,6$ e $0,9$). Espectros XPS de alta resolução no nível do Fe 2p para: (b) $\text{LaNi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$, (c) $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ e (d) $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ | 33 |
| FIGURA 20 - Espectros XPS de nível do O 1s de alta resolução para: (a) LaNiO_3 , (b) $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, (c) $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ e (d) $\text{LaNi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$ | 36 |
| FIGURA 21 – Imagens de MEV dos pós em alta e baixa aproximação para: (a) LaNiO_3 , (b) $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, (c) $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ e (d) $\text{LaNi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$ | 37 |
| FIGURA 22 - Distribuição do tamanho de partícula para: (a) LaNiO_3 , (b) $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, (c) $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ e (d) $\text{LaNi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$ | 38 |
| FIGURA 23 - Imagens de TEM em baixa ampliação e HRTEM para: (a) LaNiO_3 , (b) $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, (c) $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ e (d) $\text{LaNi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$ em pó. | 39 |
| FIGURA 24 – Espectros de EDX dos pós: (a) LaNiO_3 , (b) $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, (c) $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ e (d) $\text{LaNi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$ | 40 |
| Figura 25 - Padrão de DRX da folha de grafite pirolítico (PGS - pyrolytic graphite sheet). | 41 |
| Figura 26 - (a) Espectro Raman da folha de grafite pirolítico (PGS - pyrolytic graphite sheet); (b) Imagem da região utilizada para análise. | 42 |
| FIGURA 27 - Imagem de MEV da superfície da folha de grafite pirolítico (PGS - pyrolytic graphite sheet). | 42 |
| FIGURA 28 - Gráfico das curvas de densidade de corrente (J) vs potencial (V) da fase LaNiO_3 depositado sobre PGS em diferentes concentrações, medidos a uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} em solução de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ | 44 |
| FIGURA 29 - Curvas de VC (1,25 a 1,55 V vs. EHP) medido a 5 mV s^{-1} em solução de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ para a série de eletrocatalisadores $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0,3, 0,6, 0,9$) depositados sobre substratos de PGS. | 45 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 30 - Gráfico das curvas de densidade de corrente (J) vs potencial (V) para a série de eletrocatalisadores $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0,3, 0,6, 0,9$) depositado sobre PGS, medidos a uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} em solução de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ | 48 |
| FIGURA 31 - Gráfico do sobrepotencial (η) vs logarítmico da densidade de corrente ($\log J$): Inclinação de Tafel. | 50 |
| FIGURA 32 – Medidas de EIE (curvas de Nyquist) adquiridas na faixa de frequência de 10^{-2} a 10^5 Hz usando 10 mV de amplitude e um potencial de $1,6 \text{ V}$ vs. EHP para os eletrocatalisadores $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0, 0,3, 0,6$ e $0,9$) depositados sobre PGS. | 51 |
| FIGURA 33 – Gráfico da curva de densidade de corrente (J) vs tempo para o eletrocatalisador $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ aplicando um potencial de $1,67 \text{ V}$ vs. EHP em solução de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$. Inserido: curva de densidade de corrente (J) vs potencial (V) após a medida de cronoamperometria. | 52 |
| FIGURA 34 - Área de superfície eletroquimicamente ativa: Gráficos das curvas de VC em diferentes velocidades de varredura em uma região não faradaica, (a) LaNiO_3 , (b) $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$; (c) Gráfico da $J_a - J_c$ ($\mu\text{A cm}^{-2}$) vs velocidade de varredura (mV s^{-1}). | 53 |
| FIGURA 35 - Caracterizações eletroquímicas para comparação dos substratos PGS e CV medidos a 5 mV s^{-1} em $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$: (a) Curvas de densidade de corrente (J) vs potencial (V) para $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ depositado em substratos de PGS e CV. Inserido em (a) curvas de Nyquist; (b) curvas de densidade de corrente (J) vs potencial (V) para PGS e CV sem o eletrocatalisador. Inserido em (b) curvas de Nyquist. | 55 |
| FIGURA 36 - Padrões de DRX das pastilhas da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,3, 0,6$ e $0,9$) sinterizadas a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h | 56 |
| FIGURA 37 - Imagens de MEV das pastilhas sinterizadas a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h : (a) LaNiO_3 , (b) $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, (c) $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ e (d) $\text{LaNi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$ em pó. | 57 |
| FIGURA 38 – Gráfico das curvas de densidade de corrente (J) vs campo elétrico (E) das pastilhas da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,3, 0,6$ e $0,9$) sinterizadas a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ | 58 |
| FIGURA 39 – (a) Gráfico das curvas de densidade de corrente (J) vs potencial (V) para a série de eletrocatalisadores NiFe eletrodepositado sobre PGS, | |

| | |
|---|----|
| medidos a uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} em solução de NaOH 1 mol L^{-1} ; (b) Aproximação na região dos picos de oxidação do Ni^{2+} a Ni^{3+} | 60 |
| FIGURA 40 - (a) Gráfico de barra dos valores médios de sobrepotencial para os diferentes eletrocatalisadores depositados em PGS eletroquimicamente; (b) Gráfico do sobrepotencial (η) vs logarítmico da densidade de corrente ($\log J$): coeficiente de Tafel. | 62 |
| FIGURA 41 - Medidas de EIE (curvas de Nyquist) adquiridas na faixa de frequência de 10^{-2} a 10^5 Hz usando 10 mV de amplitude e um potencial de $1,5 \text{ V}$ vs. EHP para os eletrocatalisadores depositados eletroquimicamente sobre PGS. | 63 |
| FIGURA 42 – Imagens de MEV da amostra NiFe25 eletrodepositada sobre a superfície de PGS: (a) Baixa ampliação; (b) Alta ampliação. | 64 |
| FIGURA 43 - Gráfico da curva de densidade de corrente (J) vs tempo (h) para o eletrocatalisador NiFe25/PGS aplicando um potencial de $1,57 \text{ V}$ vs. EHP em solução de NaOH 1 mol L^{-1} . Inserido: Fotografia da geração de bolhas durante o teste de estabilidade. | 65 |
| FIGURA 44 - Gráfico das curvas de densidade de corrente (J) vs potencial (V) para o eletrocatalisador NiFe25 eletrodepositado sobre PGS, CV e FTO, medidos a uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} em solução de NaOH 1 mol L^{-1} | 66 |
| Figura 45 - (a) Curva de VC da oxidação do PGS imerso em eletrólito de H_2SO_4 3 mol L^{-1} com velocidade de 20 mV s^{-1} ; (b) Imagem do PGS antes dos picos de oxidação; (c) Imagem do PGS após os picos de oxidação. | 67 |
| Figura 46 - Gráfico das curvas de densidade de corrente (J) vs potencial (V) para o PGS oxidado e não oxidado sem eletrocatalisador, medidos a uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} em solução de NaOH 1 mol L^{-1} | 68 |

Resumo

ESTUDO DA SÉRIE $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ E FOLHAS DE GRAFITE PIROLÍTICO EM REAÇÕES DE DESPRENDIMENTO DE OXIGÊNIO. Com a necessidade de mudarmos de energias providas de combustíveis fósseis para combustíveis renováveis, os óxidos de estruturas perovskitas emergem como uma importante classe de materiais devido a sua atividade em células fotovoltaicas, células a combustível, fotocatalise, células fotoeletroquímicas e desempenho eletrocatalítico para reações de desprendimento de oxigênio (RDO). Entre diversas perovskitas, o LaNiO_3 é um material promissor para reações de oxidação da hidroxila, porém, apresenta algumas dificuldades na estabilização do sítio Ni^{3+} . Uma alternativa para estabilizar esse estado de oxidação é a adição de outros metais de transição. Os eletrodos de suporte sobre os quais os materiais são depositados influenciam na atividade eletrocatalítica. As folhas de grafite pirolítico (PGS – *pyrolytic graphite sheet*) podem ser uma alternativa interessante para ser usado como substrato em RDO devido algumas propriedades, como exemplo a excelente condutividade elétrica. Assim, nesse trabalho foi realizado um estudo sobre as propriedades eletrocatalíticas da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0, 0,3, 0,6$ e $0,9$), analisando os efeitos provocados pela adição de Fe^{3+} na RDO. Esses materiais foram depositados sobre PGS, visando verificar o potencial uso desse substrato para eletrocatalise. As perovskitas foram sintetizadas pelo método de coprecipitação, seguido de tratamento térmico. Dependendo da quantidade de adição de ferro, foi identificado que houve alterações estruturais na fase (de romboédrica para ortorrômbica) e morfológicas nesses materiais. Foi encontrado que o eletrodo $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$, entre os materiais estudados da série, foi o mais eficiente para RDO. Este eletrocatalisador apresentou a menor resistência à transferência de carga, um baixo sobrepotencial (439 mV à 10 mA cm^{-2}) e uma menor inclinação de Tafel (52 mV dec^{-1}) em comparação a fase LaNiO_3 (465 mV e 76 mV dec^{-1}). O PGS também foi utilizado para eletrodeposição de catalisadores de hidróxidos duplos lamelares de NiFe, tendo apresentado uma alta atividade eletrocatalítica. Na qual a amostra eletrodepositada com 75% de Ni e 25% de Fe levou a um sobrepotencial de 320 mV para oxidação da hidroxila. Com isso, no presente

trabalho foi possível determinar que tanto a série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0, 0,3, 0,6$ e $0,9$), quanto os hidróxidos duplos lamelares de NiFe, ambos depositados sobre substrato de PGS, são materiais promissores a serem aplicados em dispositivos voltados para a RDO.

Abstract

STUDY OF THE $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ SERIES AND PIROLYTIC GRAPHITE SHEETS IN OXYGEN EVOLUTION REACTIONS. Due to the critical need to change from fossil to renewable fuels, the perovskite oxide structures emerge as an important class of materials due to its activity in photovoltaic cells, photocatalysis, photoelectrochemical cells and electrocatalytic performance for oxygen evolution reactions (OER). Among several perovskites, LaNiO_3 is promising for water oxidation reactions. However, this material presents some difficulties in stabilizing the Ni^{3+} site. A possible alternative to stabilize this oxidation state is the addition of other transition metals. The support electrodes on which the materials are deposited and used in RDO are extremely important in improving electrocatalytic activity. Pyrolytic graphite sheets can present themselves as an attractive alternative for a support electrode, having advantages as excellent electrical conductivity. Therefore, in this work, a study was carried out on the electrocatalytic properties of the $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ series ($x = 0.0, 0.3, 0.6$ and 0.9) for RDO, analyzing the effects caused by the addition of Fe^{3+} . These materials were deposited on PGS, as a potential substrate for electrocatalysis. Perovskites were synthesized by the coprecipitation method, followed by heat treatment. Depending on the amount of iron added, a phase transition from rhombohedral to orthorhombic, and morphological modifications were identified in these materials. It was observed that the $\text{LaNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ electrode presented the most efficient condition for RDO. This electrocatalyst showed the lowest charge transfer resistance, low overpotential (439 mV at 10 mA cm^{-2}) and a lower Tafel slope (52 mV dec^{-1}) compared to the LaNiO_3 phase (465 mV and 76 mV dec^{-1}). PGS was also used for electrodeposition of NiFe-based catalysts, which presented a high electrocatalytic activity. The electrodeposited sample with 75% Ni and 25% Fe provided an overpotential of 320 mV, while in the same sample deposited on glassy carbon, the overpotential was 350 mV. In conclusion, it was possible to determine that both the $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ series ($x = 0.0, 0.3, 0.6$ and 0.9) and NiFe layered double hydroxides, both deposited on PGS, are potential materials to be applied in OER.

Sumário

| | |
|--|----|
| Lista de Tabelas | iv |
| Lista de Figuras | v |
| Resumo | ix |
| Abstract | xi |
| 1. Introdução | 1 |
| 2. Revisão Bibliográfica | 3 |
| 2.1. Reações de desprendimento de oxigênio (RDO) | 3 |
| 2.2. Eletrocalisadores para RDO | 6 |
| 2.3. Eletrocatalisadores a base de estruturas perovskita | 7 |
| 2.4. Perovskita LaNiO_3 | 10 |
| 2.5. Substituição dos sítios da estrutura LaNiO_3 | 12 |
| 2.6. Metodologias de síntese das fases LaNiO_3 | 14 |
| 2.7. Hidróxidos duplos lamelares de NiFe | 15 |
| 2.8. Substratos utilizados para RDO | 17 |
| 3. Objetivos | 19 |
| 4. Materiais e métodos | 20 |
| 4.1. Preparação dos catalisadores $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0, 0,3, 0,6$ e $0,9$) | 20 |
| 4.2. Prepação dos filmes sobre a superfície de PGS | 21 |
| 4.3. Preparação das amostras em conformação de pastilhas | 21 |
| 4.4. Eletrodeposição dos filmes de hidróxidos duplos lamelares de NiFe sobre substrato de PGS | 22 |
| 4.5. Caracterização estrutural e morfológica | 23 |
| 4.5.1. Identificação das estruturas | 23 |
| 4.5.2. Caracterização morfológica | 24 |
| 4.6. Caracterizações eletroquímicas | 25 |
| 4.7. Caracterização elétrica das pastilhas | 25 |
| 5. Resultados e discussão | 27 |
| 5.1. Caracterização estrutural dos pós $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ | 28 |
| 5.2. Caracterização morfológica dos pós $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ | 36 |
| 5.3. Atividade eletroquímica para série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ | 40 |
| 5.4. Caracterizações das pastilhas de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ | 55 |
| 5.5. Caracterização dos filmes hidróxidos duplos lamelares de NiFe eletrodepositados sobre PGS | 59 |

| | |
|------------------------------------|----|
| 6. Conclusões e perspectivas | 70 |
| 7. Revisão bibliográfica..... | 72 |

1. Introdução

Nos dias atuais, um dos maiores desafios e preocupações mundiais é encontrar soluções alternativas a fim de suprir a crescente demanda de energia exigida pela sociedade. Os combustíveis fósseis dominam o consumo global de energia primária, contudo, são finitos, não renováveis e geograficamente desiguais (DINCER; ACAR, 2015). Além desta problemática, outros efeitos adversos encontrados pelo uso destes combustíveis são o acúmulo de gases de efeito estufa, chuva ácida, depleção da camada de ozônio, e seu derramamento que pode ocasionar desastres ambientais, como o ocorrido no litoral brasileiro em 2019 (BALL; WIETSCHEL, 2009; SAPOUNTZI et al., 2017).

Os usos dos combustíveis fósseis, bem como seus impactos ambientais negativos e na saúde humana, levantaram sérias preocupações no cenário mundial. Uma maneira promissora e inevitável de superar essas desvantagens é a mudança no uso de fontes de energia não renováveis para renováveis (MANZANO-AGUGLIARO et al., 2013). Para mostrar os impactos relacionados com este assunto, foi realizado um levantamento na base de dados da Scopus com a palavra chave “*renewable energy*”, e pôde ser encontrado um enorme número de documentos sobre este tema até a presente data (Figura 1).

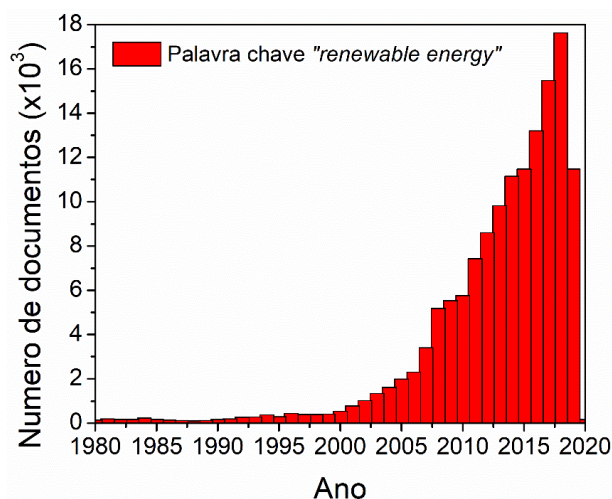


FIGURA 1 - Gráfico referente ao número de documentos em função do ano de publicação (Base de dados SCOPUS).

São consideradas energias renováveis ou *green energies*, toda fonte ou produção energética que minimiza os efeitos dos combustíveis fósseis (MIDILLI; DINCER; AY, 2006). Dentro desse âmbito, pode-se citar as energias provindas de energias eólicas, biomassas, geotérmicas, hidrelétricas e solares (TULLER, 2012). Além destes, pode-se citar também as energias obtidas a partir de células a combustível, quebra da molécula da água (produção de hidrogênio) e baterias.

A quebra da molécula da água com formação de hidrogênio molecular é uma forma ambientalmente amigável de se utilizar o hidrogênio, já que o mesmo diminui os efeitos causados pelas emissões de CO₂, podendo ser utilizado para gerar eletricidade, calor, energia e em algumas aplicações na indústria (DE MIRANDA, 2019). O hidrogênio pode ser utilizado também em células a combustível, nas quais, a energia química é convertida em energia elétrica. As baterias são dispositivos que podem armazenar energia a partir de reações eletroquímicas (TAHIR et al., 2017). Dentre essas reações eletroquímicas estão também as reações de oxidação da água ou também conhecida como reações de desprendimento de oxigênio (SUEN et al., 2017).

As reações de desprendimento de oxigênio, ocorrem na superfície de eletrocatalisadores. Por isso, estudo de eletrocatalisadores tem desempenhado, há décadas, um papel extremamente importante na área de conversão de energia química para elétrica e vice-versa. A partir do oxigênio molecular, conseguimos atuar no desenvolvimento de energias “verdes”. Algumas variáveis têm de ser levadas em conta na eletrocatalise, como concentração de reagente, temperatura, potencial do eletrodo, a influência da natureza e morfologia do eletrocatalisador (ZINOLA, 2010). Com todas essas variáveis, se faz necessário a busca de novos materiais com propriedades interessantes e que sejam economicamente viáveis para ser aplicados produção de oxigênio.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Reações de desprendimento de oxigênio (RDO)

As reações de desprendimento de oxigênio (RDO) são as principais reações para a produção de energia a partir de processos eletroquímicos. Tomando como exemplo uma célula eletroquímica simples de dois eletrodos imersos em um eletrólito ácido (Figura 2), tem-se que no cátodo ocorrem as reações de desprendimento de hidrogênio (RDH) (produção de hidrogênio molecular), enquanto que no ânodo estão ocorrendo as reações de oxidação da água com formação de oxigênio molecular (TAHIR et al., 2017).

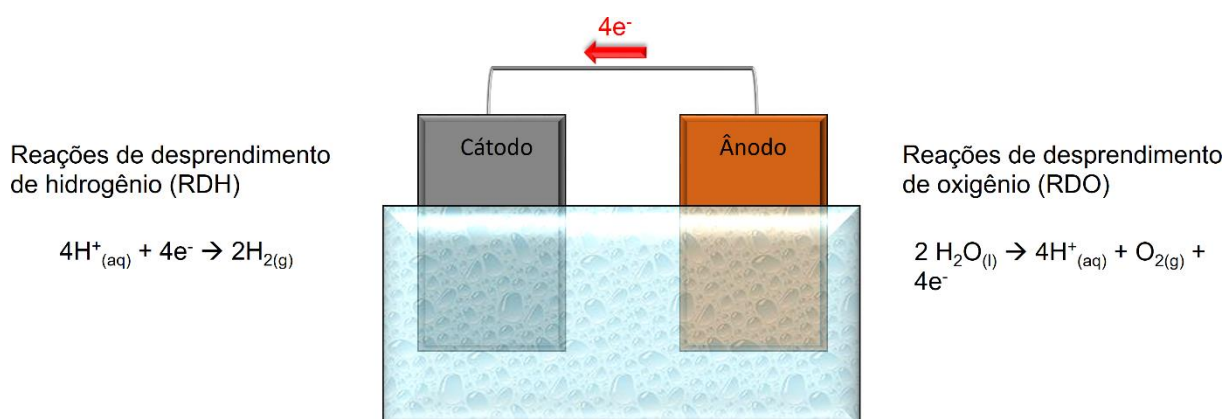
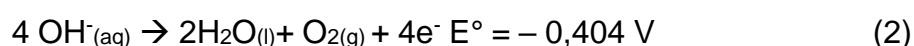
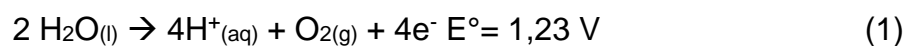


FIGURA 2 – Figura explicativa das reações envolvidas em meio ácido para a produção de hidrogênio e oxigênio moleculares.

A produção do oxigênio molecular ocorre em quatro etapas e é altamente dependente do pH. Em meio ácido duas moléculas de água são oxidadas gerando 4 prótons e oxigênio, enquanto que em meio básico, as hidroxilas é quem são oxidadas para a produção de água e oxigênio (SUEN et al., 2017). As equações químicas das reações em meio ácido e básico são mostradas nas equações 1 e 2, respectivamente.



O potencial padrão 1,23 V é o potencial termodinâmico para reação de oxidação da água. Contudo, essa reação ocorre em várias etapas, com a transferência de um único elétron em cada etapa, ocasionando um acúmulo de energia, fazendo com que a reação seja lenta e necessite de um potencial superior para que ocorra a reação de oxidação (GONG; DAI, 2015; TAHIR et al., 2017). A métrica de desempenho (eficácia) de um eletrocatalisador para RDO é geralmente analisada em termos do sobrepotencial (η) necessário para produzir 10 mA cm⁻², ou seja, uma densidade de corrente (J) correspondente a uma eficiência de conversão de 10% de energia solar em combustível (MCCRORY et al., 2013).

A equação de Butler-Volmer (equação 3) descreve bem a dependência do sobrepotencial aplicado e a densidade de corrente (SUEN et al., 2017).

$$J = J_a + J_c \quad (3)$$

Onde J_a e J_c são os termos anódicos e catódicos, e podem ser descritos pelas equações 4 e 5.

$$J_a = J_0 \exp \left[\frac{\alpha_a n F \eta}{RT} \right] \quad (4)$$

$$J_c = - J_0 \exp \left[\frac{-\alpha_c n F \eta}{RT} \right] \quad (5)$$

J_0 é a densidade de corrente de troca, α_a e α_c são os coeficientes de transferência anódico e catódico, respectivamente, n é o número de elétrons transferidos, R é constante universal dos gases, T é a temperatura termodinâmica (K) e F é a constante de Faraday (96485 C mol⁻¹). Ao distanciar do potencial de equilíbrio, tanto para potenciais catódicos quanto para anódicos, somente um dos termos da equação de Butler-Volmer será relevante para densidade de corrente total, levando a equação de Tafel. Em relação à oxidação da água, os valores de potenciais anódicos elevados torna o termo catódico negligenciável, podendo a equação de Tafel ser escrita como:

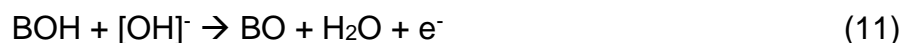
$$J = J_0 \exp \frac{\eta}{b} \quad (6)$$

$$\frac{\eta}{b} = \log \frac{J}{J_0} \quad (7)$$

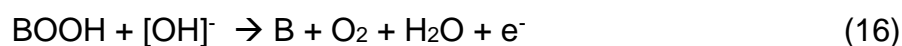
$$J = J_0 10^{\frac{\eta}{b}} \quad (8)$$

$$b = \frac{2,303RT}{\alpha_a F} \quad (9)$$

Esses parâmetros (η e b) são muito importantes para descrever a cinética eletrocatalítica envolvida no mecanismo para RDO. Os mecanismos em meio ácido e em meio básico são relativamente semelhantes e, portanto, será representado o mecanismo em meio básico. A diferença entre essas reações se encontra que para em meio ácido a molécula da água que sofre a oxidação enquanto em meio básico é o grupo hidroxila que é oxidado. Para a oxidação da hidroxila existem duas diferentes aproximações de mecanismo (SUEN et al., 2017). A primeira proposta a ser apresentada (equações 10 a 12) é a de que o oxigênio molecular é formado a partir de 2BO (onde B é o sítio catalítico).



A segunda proposta de mecanismo envolve a formação de um intermediário BOOH (equações 13 a 16).



O valor de b da equação de Tafel é dependente do mecanismo associado das etapas envolvidas na RDO. Quando o valor de b é 120 mV dec^{-1} , a etapa determinante de velocidade é na transferência do primeiro elétron. Se a etapa determinante de velocidade é na transferência do segundo elétron, o valor de b é 60 mV dec^{-1} . Para reações no qual a etapa determinante de velocidade é a transferência do terceiro elétron, o valor de b é 30 mV dec^{-1} (SUEN et al., 2017).

2.2. Eletrocatalisadores para RDO

No sentido comercial, para um material ser considerado um bom eletrocatalisador em RDO, ele deve ser um produto não tóxico, possuir baixo custo de fabricação, elevada estabilidade química e mecânica, durabilidade e um baixo sobrepotencial. A Figura 3 mostra um gráfico de mérito para a atividade de catalisadores voltados para RDO em relação ao seu sobrepotencial (TAHIR et al., 2017). Nesse gráfico pode ser observado que para um material ser considerado relativamente bom, deve apresentar valores menores que 500 mV e deve possuir uma estabilidade por um período de pelo menos 10 horas.

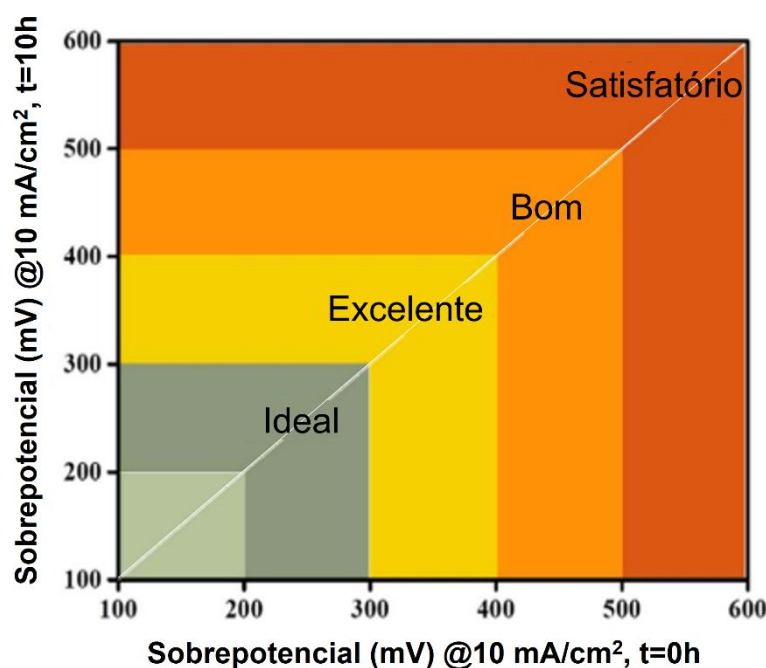


FIGURA 3 - Figura de mérito para a aplicabilidade de eletrocatalisadores para atividade em RDO. Adaptado da referência (TAHIR et al., 2017).

Os eletrocatalisadores que são considerados “referência” para eletrolise da água são os óxidos de metais nobres, óxidos de rutênio (RuO_2) e irídio (IrO_2) (LEE et al., 2012; MA et al., 2018). Porém, esses materiais apresentam um alto custo, são escassos e possuem uma baixa estabilidade em meios alcalinos e ácidos, tornando-os indesejáveis para aplicação em larga escala (SUEN et al., 2017). Uma estratégia a ser utilizada é a substituição desses catalisadores de metais nobres por materiais baseados em metais de transição. Esses metais são mais abundantes na crosta terrestre, o que possibilita diminuir o custo de produção (GONG; DAI, 2015). Entre alguns eletrocatalisadores de metais de transição, os óxidos com estrutura do tipo perovskita se apresentam viáveis para a substituição dos metais nobres.

2.3. Eletrocatalisadores a base de estruturas perovskita

A origem das estruturas do tipo perovskita vem da estrutura do óxido CaTiO_3 . Descrito pela primeira vez em torno de 1830 por Gustav Rose (TANAKA; MISONO, 2001), e essa família de estruturas tem como fórmula geral ABO_3 , onde “A” consiste de um metal alcalino e/ou terra rara em um único ou uma combinação de cátions mono, di ou trivalente, em coordenação dodecaédrica. O sítio “B” consiste em um único ou uma combinação de cátions de metais de transição em um arranjo octaédrico com os oxigênios (Figura 4) (GRABOWSKA, 2016; TANAKA; MISONO, 2001).

Os óxidos de estrutura perovskita apresentam uma ampla aplicabilidade na área tecnológica, como materiais eletrônicos e magnéticos. Esses óxidos apresentam propriedades como ferroeletricidade, piezoeletricidade e piroeletricidade (GRABOWSKA, 2016). Além da sua aplicação em eletrônica, as perovskitas tem também sido utilizado em áreas como fotocatalise (KANHERE; CHEN, 2014), fotoeletroquímica (BIN ADNAN et al., 2018) e células fotovoltaicas (SHI; JAYATISSA, 2018).

Essas estruturas do tipo perovskitas também vêm sendo estudadas para aplicação em RDO e têm apresentado resultados relevantes nesta área. BOCKRIS e OTAGAWA (1984) reportaram um importante estudo de perovskitas na eletrocatalise para desprendimento de oxigênio. Em sua pesquisa eles fizeram a análise de

perovskitas contendo diferentes metais de transição e encontraram uma tendência de sua atividade na oxidação da hidroxila ($\text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Cr}$) em NaOH 1 mol L^{-1} . Esse efeito foi atribuído a força de ligação entre o sítio do metal de transição com o oxigênio do grupo hidroxila.

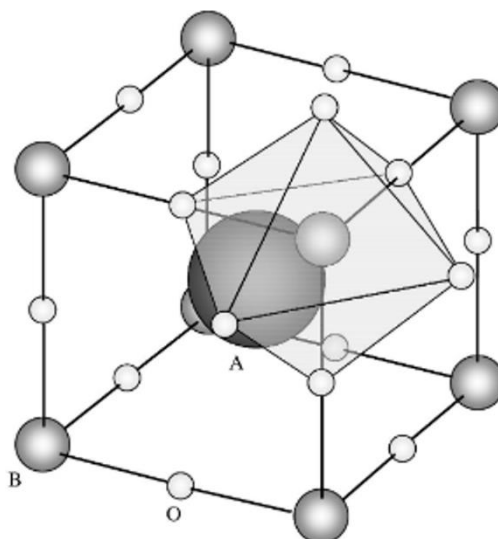


FIGURA 4 - Exemplo de uma estrutura do tipo perovskita (ABO_3) A: cátion maior de metal alcalino e/ou terra rara; B: cátion menor de metal de transição; O: íon oxigênio (TANAKA; MISONO, 2001).

Em um estudo mais recente, SUNTIVICH et al. (2011) reportaram um extenso estudo em diferentes perovskitas contendo diferentes metais de transição, no qual eles correlacionaram os potenciais aplicados em uma densidade de corrente específica com os elétrons do orbital e_g . Baseando-se em seus resultados, eles descreveram os parâmetros necessários para um bom material para RDO, na qual o preenchimento de elétrons no orbital e_g devem ser próximos a de um valor unitário e que as forças das interações covalentes entre os átomos de oxigênio e os metais de transição sejam ideais (princípio de Sabatier).

A Figura 5a traz um gráfico da relação entre a atividade eletrocatalítica para a reação de oxidação da hidroxila em função do número de elétrons ocupando o orbital e_g localizado no metal de transição. É claramente observado a melhora na atividade ao centro do gráfico, onde a quantidade de elétrons fica próximo de um (1). A etapa determinante de velocidade da RDO para os materiais que se encontram do

lado direito do gráfico está relacionada à formação da etapa BOOH (equação 15), enquanto que para os materiais do lado esquerdo, a etapa determinante de velocidade da RDO está relacionada à formação do oxigênio molecular (equação 16) (SUNTIVICH, 2011). Na Figura 5b é observada a comparação da perovskita $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, estudada por SUNTIVICH et al. (2011), com o eletrocatalisador de IrO_2 , onde nota-se que para um mesmo potencial aplicado a perovskita apresenta melhor resposta em densidade de corrente.

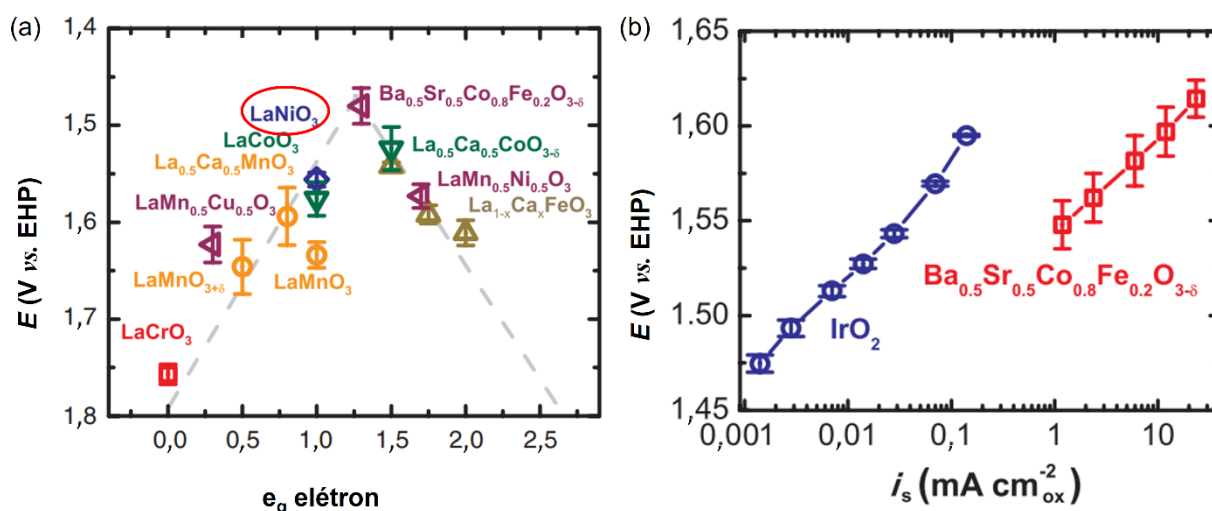


FIGURA 5 - (a) Gráfico do potencial em função do número de elétrons; (b) Comparação entre a perovskita $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ com o eletrocatalisador IrO_2 . Adaptado da referência (SUNTIVICH, 2011).

Nessa mesma linha de aplicação de perovskitas para RDO pode-se citar alguns trabalhos interessantes publicados recentemente nesta área, como o estudo de KIM et al. (2019) em que reportaram a influência da dopagem de íons ferro em perovskitas baseadas em cobalto. As análises foram realizadas em $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, usando eletrodo de disco rotatório. Foi relatado que as perovskitas contendo cobalto ($\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$) dopadas com Fe apresentem uma melhor atividade catalítica para a RDO, no qual uma das hipóteses é de que o Fe expande a faixa de estabilidade do potencial termodinâmico, fazendo com que os óxidos atuem como um substrato para o crescimento de uma camada de oxihidróxido durante as medidas de RDO.

O estudo de LI et al. (2020) mostra elevada eficiência para reações de oxidação da hidroxila ($\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$) usando estruturas metal-orgânicas com nanofibras da perovskita $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$. Eles relataram que essas estruturas apresentam elevada área de superfície, demonstrando relevante atividade catalítica (284 mV). A pesquisa de YUAN et al. (2019) relatam a atividade eletrocatalítica bifuncional para RRO e RDO em perovskitas com deficiência no sítio A. Foi observado que o aumento na deficiência do sítio A e a substituição do Mn por Fe induz uma melhora na atividade catalítica bifuncional na seguinte ordem: $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3 < (\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,98}\text{MnO}_3 < (\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,95}\text{MnO}_3 < (\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,95}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$. Contudo, entre diversos óxidos do tipo perovskita que podem ser encontrados na literatura, um candidato no qual tem se apresentado muito promissor para a RDO é o niquelato de lantânio (LaNiO_3), devido a sua baixa resistividade e baixa resistência à transferência de carga. Alguns trabalhos já vêm mostrando o desempenho desse material em reações de oxidação da hidroxila (LI et al., 1995; LIU et al., 2019; PETRIE et al., 2016).

2.4. Perovskita LaNiO_3

Como introduzido anteriormente, o LaNiO_3 é um candidato promissor devido à sua alta condutividade, baixa resistência à transferência de carga e propriedades eletrocatalíticas interessantes. Esse material é uma perovskita que possui uma estrutura romboédrica com um grupo espacial $R\bar{3}c$ (CATALAN, 2008). A Figura 6 mostra a representação esquemática da estrutura cristalina da perovskita LaNiO_3 . O LaNiO_3 possui propriedades de um metal paramagnético a temperatura ambiente, não apresenta transição metal isolante como os outros niquelatos, se mantendo com um comportamento metálico até 1,5 K (ALVES et al., 2019; GARCÍA-MUÑOZ et al., 1992).

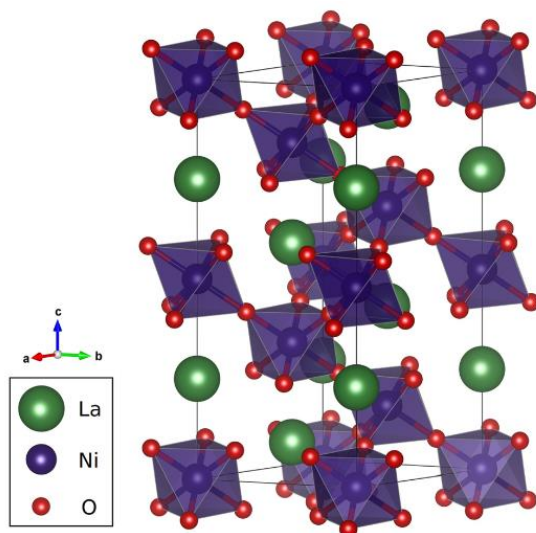


FIGURA 6 - Representação esquemática da fase LaNiO_3 . Representação retirada do artigo (ALVES et al., 2019).

São vastas as aplicações da perovskita LaNiO_3 , desde a eletrônica a catálise, tais como: filmes finos de heteroestruturas $\text{Ba}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{TiO}_3/\text{LaNiO}_3$ como capacitores (CHEN et al., 2019c); filmes texturizados de $\text{BaTiO}_3/\text{LaNiO}_3$ Melhora nas propriedades dielétricas (TSENG; WU, 2004); eletrodo para o crescimento de filme ferroelétrico $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ (YANG et al., 1995); eletrodo de supercapacitores (SHAO et al., 2017); reforma de CO_2 provindo do metano (RABELO-NETO et al., 2018); cátodo em células a combustível e em baterias de zinco-ar (LI, P., et al., 2019); eletrocatalisador para RRO e RDO (EGELUND et al., 2016; THANH et al., 2017).

Em relação à aplicação como eletrocatalisador para desprendimento de oxigênio, de acordo com a literatura (MCBEAN et al., 2017; WU et al., 2016), a origem da atividade intrínseca para RDO da perovskita LaNiO_3 é atribuída à existência de um único elétron no orbital e_g , pertencendo ao Ni^{3+} (Figura 5a e 7). Contudo, uma das dificuldades encontradas é que dependendo das condições de síntese (temperatura e pressão de oxigênio), o íon Ni^{3+} é facilmente reduzido para Ni^{2+} , e isto acarreta que o orbital e_g apresente mais do que um único elétron, ocasionando em uma diminuição na atividade catalítica desse material.

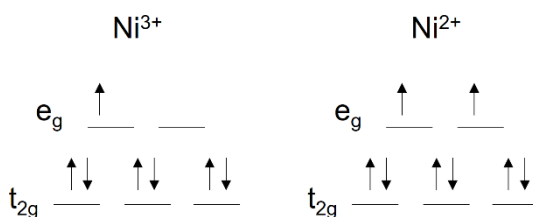


Figura 7 - Representação do preenchimento do orbital e_g do Ni^{3+} e Ni^{2+} .

2.5. Substituição dos sítios da estrutura $LaNiO_3$

A redução do íon Ni^{3+} para Ni^{2+} pode ser impedida pela substituição parcial dos sítios ocupados por Ni^{3+} por outros metais de transição. Trabalhos como os de COSTA et al. (2013), DU et al. (2014) e CHRZAN et al. (2017), são exemplos da aplicação deste artifício com a utilização dos metais Cu, Mg e Co para estabilizar o íon Ni^{3+} . COSTA et al. (2013) reportam a atividade eletrocatalítica para desprendimento de oxigênio para estruturas de $LaNiO_3$ com adição de íons cobre. A pesquisa de DU et al. (2014) mostrou a performance eletrocatalítica de óxidos perovskitas $LaNi_{1-x}Mg_xO_3$ como catalisador bifuncional em baterias de lítio-ar. O estudo de CHRZAN et al. (2017) revelou a alta atividade de eletrodos $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ para células a combustível de óxidos sólidos.

Íons de ferro são comumente utilizados para substituir os sítios cristalográficos do Ni. Um trabalho muito importante utilizando essa substituição foi o estudo de CHIBA et al. (1999). Em seu trabalho, eles investigaram o uso da série de perovskitas $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ como cátodo em células a combustível de óxidos sólidos. A série foi sintetizada por reação de estado sólido. Para amostras com x até 0,3 foram encontradas que há misturas de fases (romboédrica e ortorrômbica). Observaram crescente aumento na condutividade elétrica para amostras com x até 0,5 e uma queda na condutividade quando é empregado maiores quantidades de Fe. A Figura 8 mostra a dependência da condutividade elétrica em função da adição de ferro na perovskita $LaNiO_3$. Desde então, seu trabalho serviu como base para diversos pesquisadores, os quais têm estudado o efeito da adição de íons Fe^{3+} em estruturas de $LaNiO_3$ para sua aplicação em células a combustível (NIWA et al., 2011), redução catalítica seletiva (LUO et al., 2014), e produção de hidrogênio (HUANG et al., 2011).

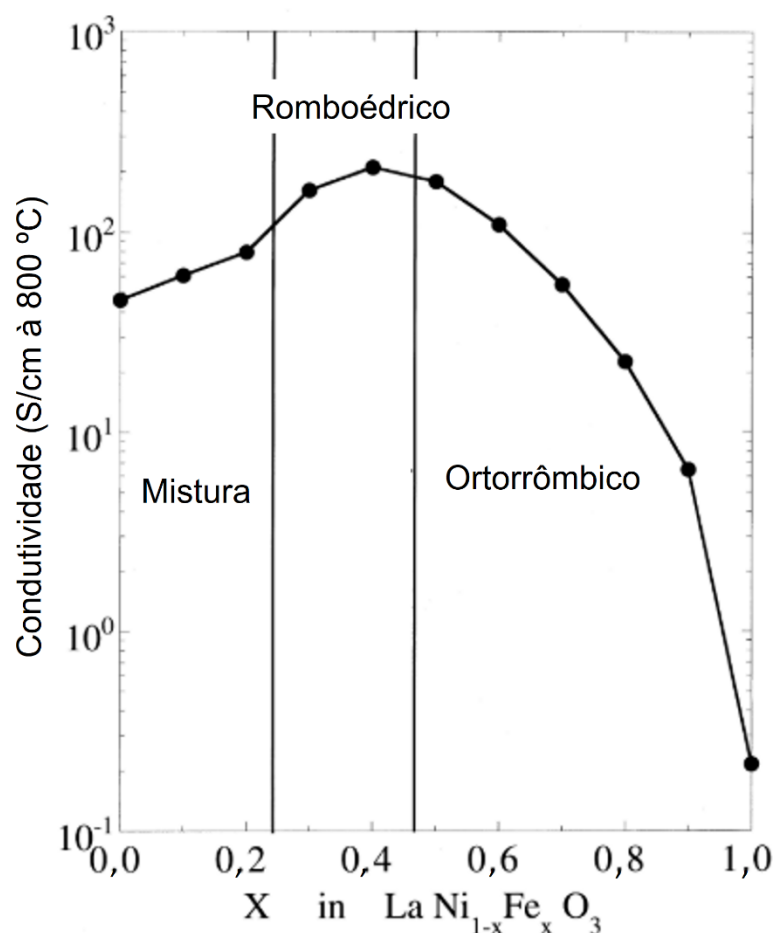


FIGURA 8 - Condutividade elétrica em função da quantidade de Fe na série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Adaptada da referência (CHIBA et al. 1999).

Em relação aos estudos voltados para reações de oxidação da hidroxila, pode-se citar como exemplo o trabalho de ZHANG et al. (2015). Sintetizaram a série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ pelo método sol-gel e realizaram as medidas eletroquímicas em eletrólito de KOH. Eles relataram que a incorporação de íons Fe^{3+} na matriz da série aumenta a capacidade de estabilizar a valência do íon Ni^{3+} nos sítios localizados na superfície dos eletrocatalisadores, assim melhorando a eficiência eletrocatalítica para a RDO.

Outro trabalho interessante de é o de ADOLPHSEN et al. (2018), no qual apresentou as propriedades eletroquímicas em meio alcalino ($\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$) de óxidos a base de La, Ni e Fe sintetizados por spray pirólise. Todos os materiais estudados apresentaram atividades para a RDO comparáveis. Entre as diferentes relações estequiométricas La:Ni:Fe dos óxidos estudados, a fase $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ e $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$ exibiram uma melhor estabilidade química em comparação a fase

LaNiO₃ quando expostos a 100 °C por uma semana em eletrólito de KOH sem a aplicação de um potencial.

WANG, H., et al. (2019) reportaram o estudo de nanobastões de LaFe_xNi_{1-x}O₃. Essa série foi sintetizada pelo método hidrotermal e as análises para a RDO foram realizadas em meio básico. Nesse trabalho, observaram que um dos parâmetros que aumenta a atividade da RDO foi a introdução de íons Fe³⁺, onde a razão Ni/Fe de 8:2 apresentou baixo sobrepotencial (302 mV) para a oxidação da hidroxila. O aumento na densidade de corrente e baixo sobrepotencial para oxidação da hidroxila com o aumento de ferro pode ser associado a uma melhora na cinética catalítica via um mecanismo de transferência de carga parcial, sendo responsáveis pela ativação dos centros de níquel (TROTOCHAUD et al., 2014).

2.6. Metodologias de síntese das fases LaNiO₃

Outras estratégias viáveis que podem colaborar para suprimir o processo de redução dos sítios de íons Ni³⁺ são melhorias na preparação dos óxidos de LaNiO₃ puros e LaNiO₃ modificados com outros íons. Em termos de preparação, as seguintes técnicas podem ser citadas: método de Pechini (NIWA et al., 2011); processos de complexação de citrato (WANG et al., 2018); rotas sol-gel (MIYAKE; FUJIHARA; KIMURA, 2001); sínteses assistidas por micro-ondas (GALAL; ATTA; ALI, 2011); e reação hidrotermal e coprecipitação (PENG et al., 2018).

Entre as rotas sintéticas mencionadas, o método de coprecipitação se mostra mais interessante por ser mais simples, de fácil manuseio e apresentar um baixo custo. Tipicamente, nesta técnica, os sais precursores utilizados para obtenção do material são solubilizados em um solvente aquoso ou não aquoso (com ou sem a adição de agentes dispersantes ou surfactantes). Se por acaso o produto da coprecipitação não for cristalino ou não ocorrer a formação da fase desejada, é necessário um tratamento térmico para cristalizar essa fase (XU et al., 2018). A Figura 9 mostra um exemplo da síntese de materiais por coprecipitação.

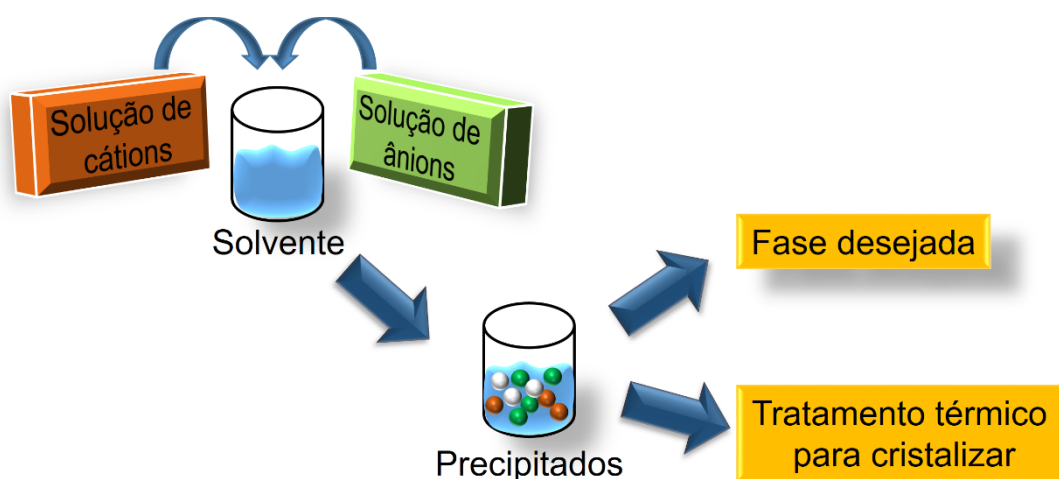


FIGURA 9 - Síntese de materiais por coprecipitação.

Para medidas em eletrocatalise, os precipitados das fases obtidas são comumente dispersos em solventes e gotejado sobre substratos de suporte, assim, o solvente é evaporado, deixando a formação de um filme fino sólido (ESLAMIAN; SOLTANI-KORDSHULI, 2018). A Figura 10 mostra um esquema da deposição desses materiais sobre um substrato.

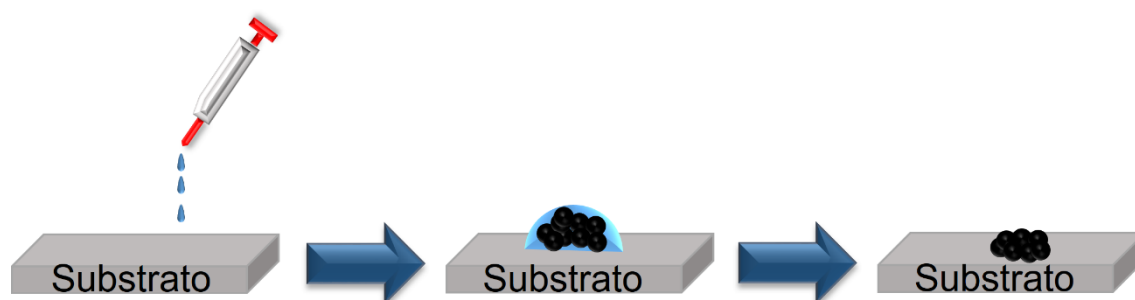


FIGURA 10 - Esquema de deposição de materiais sobre substratos.

2.7. Hidróxidos duplos lamelares de NiFe

Além das perovskitas, outra série de compostos contendo metais de transição que têm atraído atenções são os hidróxidos duplos lamelares. Esses materiais possuem a seguinte fórmula estrutural: $[MII_{1-x}MIII_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-x/n} \cdot y \cdot H_2O]^{x-}$,

onde M(II) e M(III) são cátions metálicos di e trivalentes, respectivamente, e A^{n-} é um ânion n-valente (MISHRA; DASH; PANDEY, 2018).

Segundo SUBBARAMAN et al. (2012), a tendência eletrocatalítica dos hidróxidos duplos lamelares para a oxidação da hidroxila, entre os metais de transição, se comportam como as perovskitas: $Ni > Co > Fe > Mn$. Contudo, já é de conhecimento que a mistura de diferentes metais de transição em hidróxidos duplos lamelares faz aumentar a atividade catalítica em comparação aos compostos puros. Por exemplo, trabalhos como de GONG et al. (2013) e TROTOCHAUD et al. (2014) mostram a importância da adição de Fe^{3+} em estruturas de hidróxidos duplos lamelares de níquel.

GONG et al. (2013) mostram que a fase NiFe tem mais atividade para RDO em meio alcalino que uma mistura entre β -Ni(OH)₂ e nanopartículas de FeO_x. No estudo de TROTOCHAUD et al. (2014) eles reportam que a substituição intencional ou a simples presença impurezas de Fe^{3+} em eletrólitos básicos melhoram a atividade catalítica. Em seu trabalho eles prepararam Ni(OH)₂ e realizaram os testes eletroquímicos para RDO em eletrólitos de KOH (1 mol L⁻¹) purificados (sem íons ferro) e não purificados (com íons ferro). Foi notado que os resultados da atividade de oxidação da hidroxila em eletrólitos não purificados apresentavam sobrepotenciais muito menores e maiores valores de densidade de corrente que o mesmo material testado em eletrólitos purificados. Isso era um indicativo que as impurezas de ferro entravam nos sítios do níquel, melhorando assim sua atividade catalítica, como explicado anteriormente, via um mecanismo de transferência de carga parcial, sendo responsáveis pela ativação dos centros de Ni.

Trabalhos mais recentes mostram a relevância dessas estruturas de NiFe, como o trabalho de MUNONDE et al. (2019) que reportam a síntese dessas estruturas sobre carbono Vulcan XC-72R[®] obtidos via método hidrotermal seguido de exfoliação por ultrassom. Os testes eletroquímicos para a RDO foram realizados em KOH 1 mol L⁻¹. Nesse trabalho foi encontrado que a amostra obtida pelo processo de exfoliação apresenta um menor valor de sobrepotencial necessário para oxidação da hidroxila em comparação a amostra não exfoliada. O estudo de PENG et al. (2020) mostram através de DFT (*density functional theory*) que os sítios de Fe nas estruturas de NiFe apresentam maior atividade que os sítios do Ni para RDO. Neste trabalho, através de um ataque ácido, expuseram a borda do Fe e demonstraram que

esse exibe uma maior atividade para oxidação da hidroxila, e que a interação entre os sítios de Fe e Ni contribuem para uma melhor atividade catalítica.

2.8. Substratos utilizados para RDO

Apesar de não existir um substrato padrão para ser utilizado em RDO, a interação entre o material e o substrato utilizado como suporte é fundamental, e isto pode potencializar uma melhora na atividade eletrocatalítica nas reações de oxidação da hidroxila ou da água (CHAKTHRANONT et al., 2017). Exemplos de estudos como o de WEI et al. (2019) mostram a influência dos substratos para a RDO em hidróxidos de NiFe eletrodepositados. Eles compararam as atividades de substratos de ouro (Au), cobre (Cu), titânio (Ti) e óxido de índio dopado com estanho (ITO) para a oxidação da hidroxila (KOH 1 mol L⁻¹). Encontraram uma melhora na cinética eletrocatalítica na ordem: NiFe/Ti < NiFe/ITO < NiFe/C < NiFe/Cu < NiFe/Au.

Existe uma grande quantidade de eletrodos de suporte utilizados na eletrocatalise para desprendimento de oxigênio, dentre os quais, podem-se citar: eletrodos de carbono vítreo (CV) (XU et al., 2015), esponjas de níquel (WANG et al., 2019b), óxido de estanho dopado com flúor (FTO) (DONG et al., 2019a), eletrodos metálicos (CHAKTHRANONT et al., 2017), eletrodos de grafite (RUAN et al., 2017) e fibras de carbono (LU et al., 2019).

Dada a importância dos substratos na eletrocatalise, as folhas de grafite pirolítico (PGS – *Pyrolytic graphite sheet*) do tipo EYG distribuídas pela Panasonic® tem chamado a atenção devido as suas propriedades, tais como: excelente condutividade térmica (700 a 1950 W m⁻¹K⁻¹), simples manuseio (flexível, aguentando ser dobrado repetidas vezes e fácil de ser cortado), possuir várias espessuras (10 – 100 μm) e excelente condutividade elétrica (1000 S cm⁻¹ para espessura de 70 μm) (“Panasonic - ‘PGS’ Graphite Sheets”, [s.d.]). Este material é muito aplicado na área de eletrônica como *smart phones*, dispositivos LED (diodos emissores de luz), tablets, computadores e equipamentos de comunicação ópticas.

O grafite pirolítico possui uma estrutura do tipo *honeycomb* com as folhas de grafite dispostas de uma forma orientada. Figura 11 mostra uma fotografia representativa do PGS com espessura de 70 μm (centro), o plano vertical (esquerda)

e o plano basal (direita) da estrutura do PGS. Esse material já foi empregado com sucesso como condutor térmico em células a combustível de membrana de troca de prótons (WEN; HUANG, 2008), material de suporte para o crescimento de filmes inorgânicos em RRO (GUO et al., 2016) e RDH (GAN et al., 2018), como eletrodos empregados em baterias de íons de alumínio (NG, K. L., MALIK, M., AZIMI, 2018), capacitores resistivos de memória de acesso aleatório (SHIN; SON, 2019) e como substratos de adsorção para detecção de superfluidez em monocamadas de hélio (NAKAMURA et al., 2018). GONÇALVES (2016) reportou brevemente em sua tese o uso do PGS como substrato para de eletrocatalisadores de $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OOH}$ utilizados para a RDO. Com essa vasta aplicabilidade, torna-se interessante testá-lo como eletrodo de suporte para a RDO.

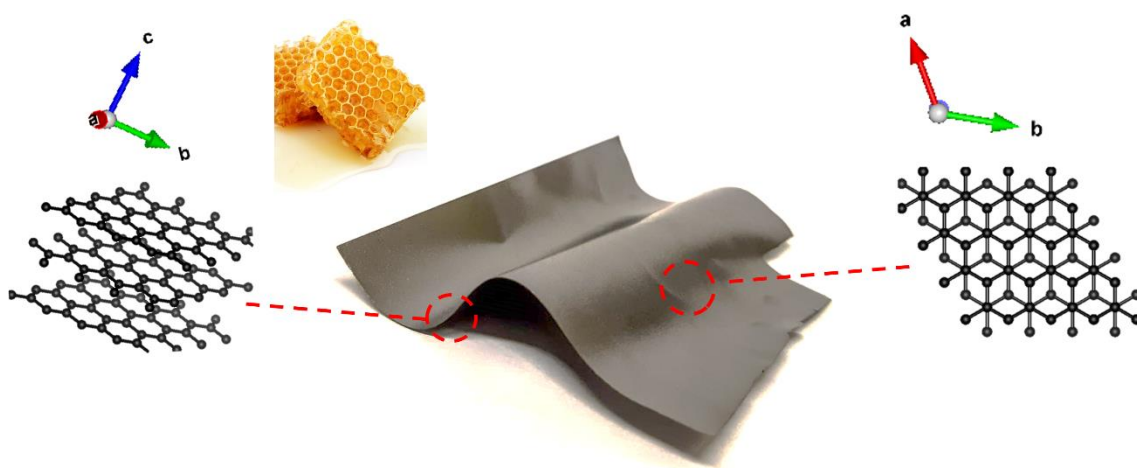


FIGURA 11 - Fotografia do PGS com espessura de 70 μm (centro) e ilustrações do plano vertical (esquerda) e do plano basal (direita) da estrutura do PGS.

3. Objetivos

O projeto de pesquisa de doutorado teve como objetivo geral investigar as propriedades estruturais, morfológicas e eletrocatalíticas da série de óxidos perovskitas $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (onde $x = 0, 0,3, 0,6$ e $0,9$), além de explorar a possibilidade de se utilizar folhas de grafite pirolítico (PGS) como eletrodo de suporte, bem como a sua aplicação em reações de oxidação da hidroxila.

Os objetivos específicos foram:

- caracterizar estruturalmente e morfológicamente a série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,3, 0,6$ e $0,9$) com a finalidade de observar a influência da adição de íons Fe^{3+} na fase LaNiO_3 ;
- preparar filmes finos por *drop-casting* sobre o substrato de PGS e avaliar a eficiência desses eletrocatalisadores e do próprio eletrodo suporte para a RDO e;
- investigar a possibilidade de utilizar o substrato de PGS como eletrodo de suporte de hidróxidos duplos lamelares de NiFe eletrodepositados, e estudar suas propriedades eletrocatalíticas para a quebra da molécula da água.

4. Materiais e métodos

4.1. Preparação dos catalisadores $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0, 0,3, 0,6$ e $0,9$).

A série de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0, 0,3, 0,6$ e $0,9$) foi sintetizada pelo método de co-precipitação. O óxido de lantânio (La_2O_3) [$\geq 99,9\%$, Aldrich] foi tratado termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, a fim de remover todos os vestígios de água adsorvida. Em um béquer, uma solução de nitrato de lantânio foi preparada dissolvendo La_2O_3 em ácido nítrico (HNO_3 3 mol/L). Proporções adequadas de nitrato de níquel (II) hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [$\geq 98,5\%$, Aldrich] e nitrato de ferro (III) nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) [$\geq 98,5\%$, Aldrich] foram dissolvidas na solução de nitrato de lantânio para preparar $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0, 0,3, 0,6$ e $0,9$). Foi gotejado hidróxido de sódio (NaOH 3 mol L^{-1}) até pH ~ 10 para garantir a completa precipitação dos precursores. Estes precipitados foram centrifugados (7000 rpm por 10 min) e lavados com água desionizada para remover os íons Na^+ e NO_3^- residuais, e depois foram secos em uma estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h (Figura 12a). Na sequência, foram tratados termicamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$ sob fluxo de oxigênio por 4 h, seguidos de uma homogeneização por moinho de atrito com bolas de zircônia em meio de álcool isopropílico a 400 rpm por 1 h em um sistema de atrito Szegvari (Union Process, EUA). Após a homogeneização, todos os pós foram tratados termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h sob fluxo de oxigênio (Figura 12b).



FIGURA 12- Fotografias: (a) Precursores para síntese da fase LaNiO_3 secos a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h; (b) LaNiO_3 calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h sob fluxo de oxigênio.

4.2. Preparação dos filmes sobre a superfície de PGS

Os eletrodos de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0, 0,3, 0,6$ e $0,9$) foram preparados via *drop-casting* usando PGS como substrato. Foi utilizado o PGS da Panasonic® modelo EYG com $70 \mu\text{m}$ de espessura. Diferentes quantidades dos pós dos óxidos de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, tratados termicamente, foram dispersas em uma mistura de álcool isopropílico/água (proporção de 1:3 em volume) contendo 5% de Nafion® (Aldrich) (Figura 13). Um volume de $20 \mu\text{L}$ do material disperso foi gotejado no substrato de PGS (área total de $0,2 \text{ cm}^2$), e posteriormente seco em uma estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h.



FIGURA 13 - Fotografia representativa da solução de dispersão do eletrocatalisador LaNiO_3 .

4.3. Preparação das amostras em conformação de pastilhas

As amostras sinterizadas foram preparadas de acordo com o procedimento experimental descrito na literatura (SOARES et al., 2016). Usando um conjunto de molde e pistão em aço inoxidável, $0,750 \text{ g}$ de pós de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0, 0,3, 0,6$ e $0,9$), tratados termicamente, foram pressionados uniaxialmente a 55 MPa por 5 min. As partículas foram conformadas em pastilhas com dimensões de 13 mm (diâmetro) e 2 mm (espessura), resultando em uma densidade relativa de $\sim 50\%$. Ligantes ou aditivos não foram adicionados aos pós secos. As pastilhas foram sinterizadas sob fluxo de oxigênio em um forno tipo caixa (Lindberg Blue M, Thermo Scientific, EUA) a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h, mantendo uma taxa de aquecimento constante de

10 °C/min. O tempo de sinterização foi maior que o da calcinação para garantir densificação das pastilhas.

4.4. Eletrodeposição dos filmes de hidróxidos duplos lamelares de NiFe sobre substrato de PGS

A eletrodeposição das estruturas de NiFe sobre o substrato de PGS foi realizada anodicamente por cronoamperometria utilizando um tempo de 200 s. Foi aplicado um potencial de $-1\text{ V vs Ag/AgCl } 3\text{ mol L}^{-1}$ em um eletrólito contendo $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98,5\%$, Aldrich) e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98,5\%$, Aldrich) nas proporções mostradas na Tabela 1. Para a eletrodeposição foi utilizado uma célula convencional de três eletrodos (Figura 14) composta pelo PGS (Panasonic® modelo EYG com 70 μm de espessura) como substrato para o eletrodo de trabalho, um contra eletrodo (platina), e um eletrodo de referência (Ag/AgCl 3 mol L⁻¹).

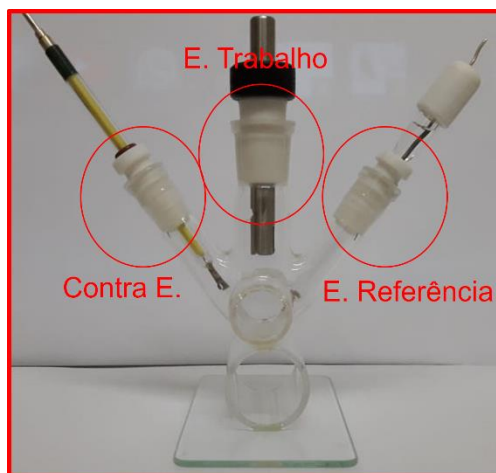


FIGURA 14 - Célula eletroquímica utilizada para a eletrodeposição de hidróxidos de Ni e Fe sobre substrato de PGS.

TABELA 1 - Concentração utilizada para preparar os eletrocatalisadores depositados sobre PGS.

| Eletrocatalisador | Concentração da solução (mmol L ⁻¹) | |
|-------------------|---|------------------|
| | Ni ²⁺ | Fe ³⁺ |
| Ni/PGS | 9,091 | - |
| NiFe10/PGS | 8,182 | 0,909 |
| NiFe25/PGS | 6,818 | 2,273 |
| NiFe50/PGS | 4,545 | 4,545 |
| Fe/PGS | - | 9,091 |

4.5. Caracterização estrutural e morfológica

As caracterizações estruturais e morfológicas da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0, 0,3, 0,6$ e $0,9$) foram realizadas com amostras em pó após a última etapa de calcinação e em pastilhas sinterizadas.

4.5.1. Identificação das estruturas

As fases cristalinas foram identificadas por difração de raios X (DRX) em um difratômetro D/Max-2500PC (Rigaku, Japão) com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154184$ nm). Os dados foram coletados em uma faixa 2θ , variando de 20° a 80° , com uma velocidade de varredura e passos de $0,2^\circ/\text{min}$ e $0,02^\circ$, respectivamente. A análise de fases pelo método de Rietveld (RIETVELD, 1969) foi realizada usando o software GSAS (General Structure Analysis System) (LARSON; VON DREELE, 2004) com a

interface gráfica do EXPGUI (TOBY, 2001). Os padrões experimentais de DRX empregados nos refinamentos de Rietveld foram adquiridos em uma faixa de 2θ , variando de 10° a 110° , com uma velocidade de varredura de $0,2^\circ/\text{min}$ e passos de $0,01^\circ$. Os parâmetros refinados para pós de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ foram fator de escala, deslocamento das constantes de redes, parâmetros de perfil de largura a meia altura (u, v, w), parâmetros térmicos isotrópicos, parâmetros de rede, fator de anisotropia de deformação e orientação preferencial. A função pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (THOMPSON; COX; HASTINGS, 1987), com correção de assimetria descrita por Finger (FINGER; COX; JEPHCOAT, 1994), foi escolhida para se ajustar ao formato do pico, enquanto os polinômios de Chebyshev de primeiro tipo foram empregados para corrigir o *background*.

Os estados de oxidação da superfície e a composição química de todas as amostras foram investigadas por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) em um espectrômetro ESCA + (ScientaOmicron, Alemanha) com um analisador hemisférico de alto desempenho (EA 125). A radiação monocromática de $\text{AlK}\alpha$ (1486,6 eV) foi usada como fonte de excitação. Os espectros survey e de alta resolução foram registrados usando etapas de energia de 0,5 eV e 0,05 eV, respectivamente. As energias de ligação em todos os espectros foram calibradas em referência ao pico de $\text{C}1s$ (284,8 eV). Os espectros XPS foram examinados com o software CasaXPS, no qual os sinais de nível central foram ajustados individualmente com funções Gaussian-Lorentzian e subtração de segundo plano de acordo com o método Shirley.

A caracterização por espectroscopia Raman foi realizada no equipamento Horiba Scientific modelo T64000 usando um laser de 638 nm em uma área de $50 \times 50 \mu\text{m}$.

4.5.2. Caracterização morfológica

As morfologias foram verificadas em um microscópio eletrônico de varredura Inspect F50 equipada com fonte de emissão de campo Schottky (MEV) e um microscópio eletrônico de transmissão TECNAI G2 F20 (TEM), ambos da Philips-FEI, Holanda. Para análise de TEM, 30 mg de amostra foram dispersos em 4 mL de

acetona. Esta dispersão foi gotejada em grades TEM de cobre com filme de carbono (3 nm) e depois secas à temperatura ambiente por algumas horas. A distribuição do tamanho de partícula de todas as amostras foi estimada a partir de micrografias MEV usando o software ImageJ (“ImageJ 1.52a”, [s.d.]).

4.6. Caracterizações eletroquímicas

A atividade dos eletrodos foi caracterizada por voltametria de varredura linear (VVL) e voltametria cíclica (VC) em uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . A VVL foi registrada em uma faixa de potencial de 1,1 a 1,78 V *vs.* EHP, enquanto o VC foi analisado de 1,25 a 1,55 V *vs.* EHP. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi medida na faixa de frequência de 10^{-2} a 10^5 Hz, com uma amplitude de potencial de 10 mV em 1,6 V *vs.* EHP. A medida da cronoamperometria foi realizada a 1,67 V *vs.* EHP em um período de 10 h. A determinação da área de superfície eletroquimicamente ativa (ASEA) foi realizada em uma região não faradaica (1,15 a 1,35 V *vs.* EHP) em diferentes taxas de varredura (5, 7,5, 10, 12,5 e 15 mV s^{-1}). Essas medições eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato PGSTAT204 (Metrohm Autolab, Suíça), empregando uma célula convencional de três eletrodos composta por um eletrodo de trabalho ($\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$), um contra eletrodo (platina), um eletrodo de referência ($\text{Ag}/\text{AgCl} - 3 \text{ mol L}^{-1}$) e hidróxido de sódio ($\text{NaOH} 1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito; e a ASEA foi determinada em sulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

4.7. Caracterização elétrica das pastilhas

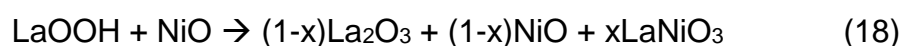
Para a caracterização elétrica as pastilhas foram polidas com lixa d’água 1200 *mesh* para tornar as superfícies opostas as mais paralelas possíveis. Em ambos os lados da pastilha foram depositados ouro para criar o contato elétrico. O ouro foi depositado em uma área de $0,2 \text{ cm}^2$ através de evaporação por resistência elétrica. As medidas de densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado foram realizadas pelo método DC (corrente contínua) de dois pontos à temperatura

ambiente, usando como unidade de medida a fonte de alta tensão Keithley 237 (Tektronix, EUA).

5. Resultados e discussão

Foi realizado a otimização da temperatura de calcinação através da análise termogravimétrica (TG) da amostra de LaNiO_3 . Na Figura 15a é mostrada a curva da TG para essa amostra. Pode-se notar diferentes etapas de decomposição térmica, e em aproximadamente $600\text{ }^\circ\text{C}$ é observada a completa decomposição térmica dos precursores. Foi obtido por DRX uma caracterização estrutural da amostra calcinada a $600\text{ }^\circ\text{C}$ sob fluxo de oxigênio, observou-se que não havia completado a formação da fase do LaNiO_3 (Figura 15b). Após isso, foi empregada uma calcinação a $900\text{ }^\circ\text{C}$ sob fluxo de oxigênio, e foi observado a completa formação da fase estrutural do LaNiO_3 .

A formação da fase LaNiO_3 pode ser descrita a partir das etapas de decomposições térmicas encontradas na curva TG (Figura 15a). A primeira (I) perda de massa observada até $\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ pode ser associada a desidratação dos precipitados. A segunda (II) etapa de decomposição térmica de $\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ à $\sim 330\text{ }^\circ\text{C}$ são atribuídas a decomposição do Ni(OH)_2 para NiO e da formação do LaOOH a partir do La(OH)_3 (NEUMANN; WALTER, 2006; SINGH et al., 2014). Já terceira (III) perda de massa definida entre $\sim 330\text{ }^\circ\text{C}$ até $\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ é composta da decomposição do LaOOH para La_2O_3 e a formação da fase LaNiO_3 (DHARMADHIKARI; ATHAWALE, 2013). A partir da temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$ (IV) tem-se um aumento gradual da formação da estrutura LaNiO_3 (DHARMADHIKARI; ATHAWALE, 2013). Esses resultados são corroborados com o padrão de DRX na Figura 15b. O mecanismo de formação pode ser observado nas equações 17 à 19.



Trabalhos anteriores mostraram que o aumento da temperatura na calcinação influencia no aumento do estado de oxidação do níquel; porém, não se deve ir a temperaturas maiores pela fácil decomposição da fase do LaNiO_3 para outras estruturas mais estáveis contendo sítios de Ni^{2+} ($\text{LaNiO}_3 \rightarrow \text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10} \rightarrow \text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7 \rightarrow$

La_2NiO_4) (KUO; CHOU; KUO, 2010; MCBEAN et al., 2017). Após a otimização, foram realizadas as sínteses de todos os catalisadores nas mesmas condições.

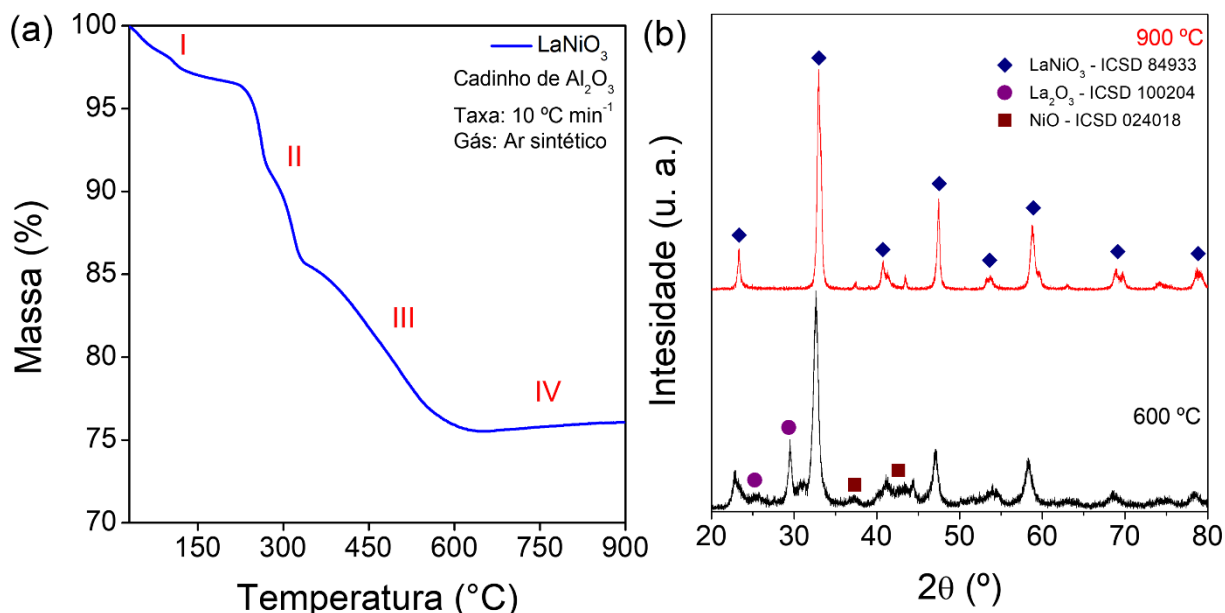


FIGURA 15 - Otimização da temperatura de calcinação. (a) Curva termogravimétrica dos precursores para formação da fase LaNiO_3 ; (b) Padrão de DRX dos pós calcinados a 600 e 900 °C.

5.1. Caracterização estrutural dos pós $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

A partir dos resultados dos padrões de DRX dos pós calcinados a 900 °C, foi possível monitorar a evolução estrutural da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ com o aumento da quantidade de Fe^{3+} . Em uma observação inicial, tanto a fase LaNiO_3 quanto a do $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ cristalizaram em uma estrutura romboédrica (Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) nº 8493365), enquanto a do $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ e a do $\text{LaNi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$ apresentaram uma estrutura ortorrômbica (ICSD 8494165) (Figura 16a). Estes difratogramas também revelaram um deslocamento dos picos de difração em direção a ângulos 2θ menores (Figura 16b). Esse fenômeno é indicativo da transição de fase estrutural de romboédrica para ortorrômbica, causada pelo aumento da quantidade de Fe^{3+} , ocupando sítios cristalográficos pertencentes ao Ni^{3+} na matriz $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

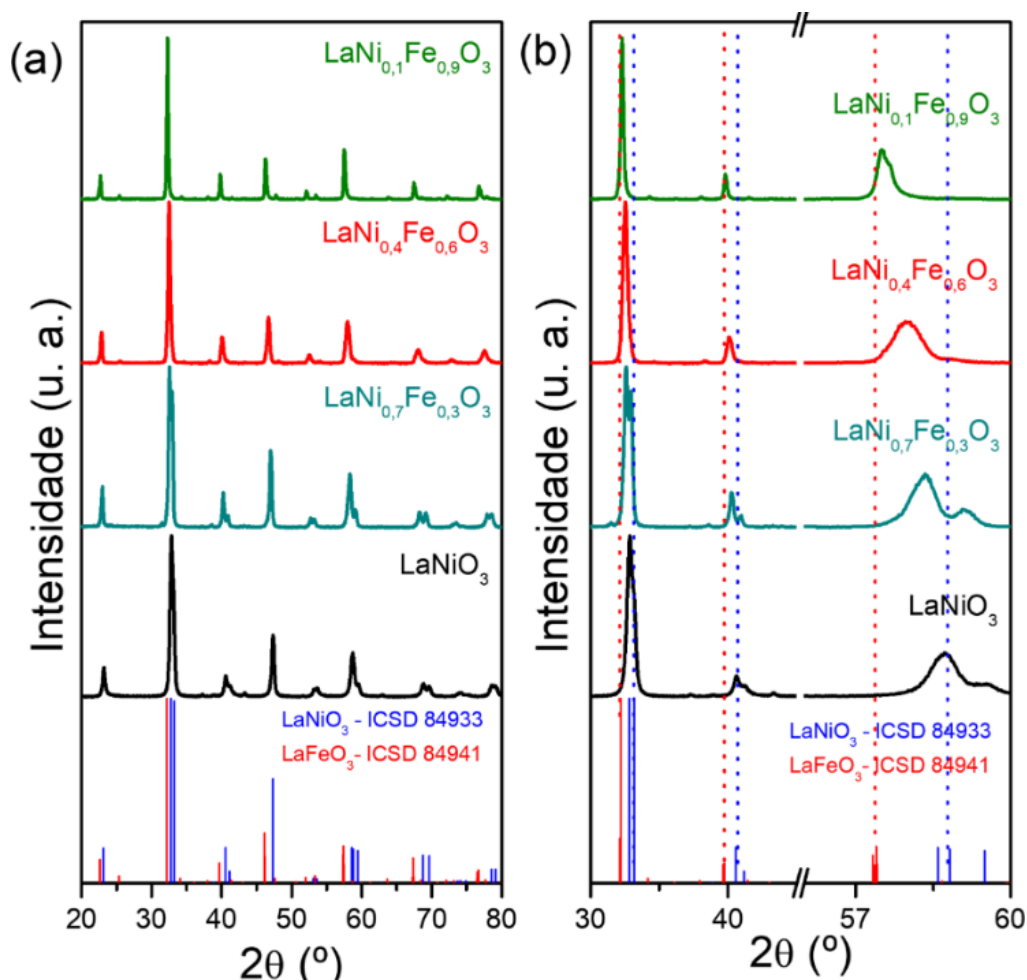


FIGURA 16 - Evolução estrutural da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. (a) Padrão de DRX dos pós calcinados a $900\text{ }^\circ\text{C}$ das fases $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$; (b) Ampliação para observar os deslocamentos dos picos com a adição de Fe^{3+} .

Parâmetros cristalográficos (constantes de rede e volume da célula unitária) e possíveis existência de fases secundárias nos pós das fases $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ foram obtidas pela técnica de refinamento de Rietveld. De acordo com dados obtidos de refinamento (Figura 17a-d e Tabela 2 e 3), foi observado que os refinamentos foram eficientes e apresentam resultados coerentes com os observados nos padrões de DRX. Variações nas constantes da rede e no volume célula unitária foram provocadas pela transição de fase estrutural e a acomodação de íons metálicos com diferentes de raios iônicos ($\text{Fe}^{3+} = 0,64\text{ \AA}$ e $\text{Ni}^{3+} = 0,60\text{ \AA}$) (FALCON et al., 1997).

Outra informação relevante extraída dos refinamentos foi a identificação de traços de fases adicionais (óxido de níquel - NiO e/ou níquelato de lantânio - LaNiO_3 , La_2NiO_4) nos pós sintetizados com composições de $x = 0$ a $x = 0,6$.

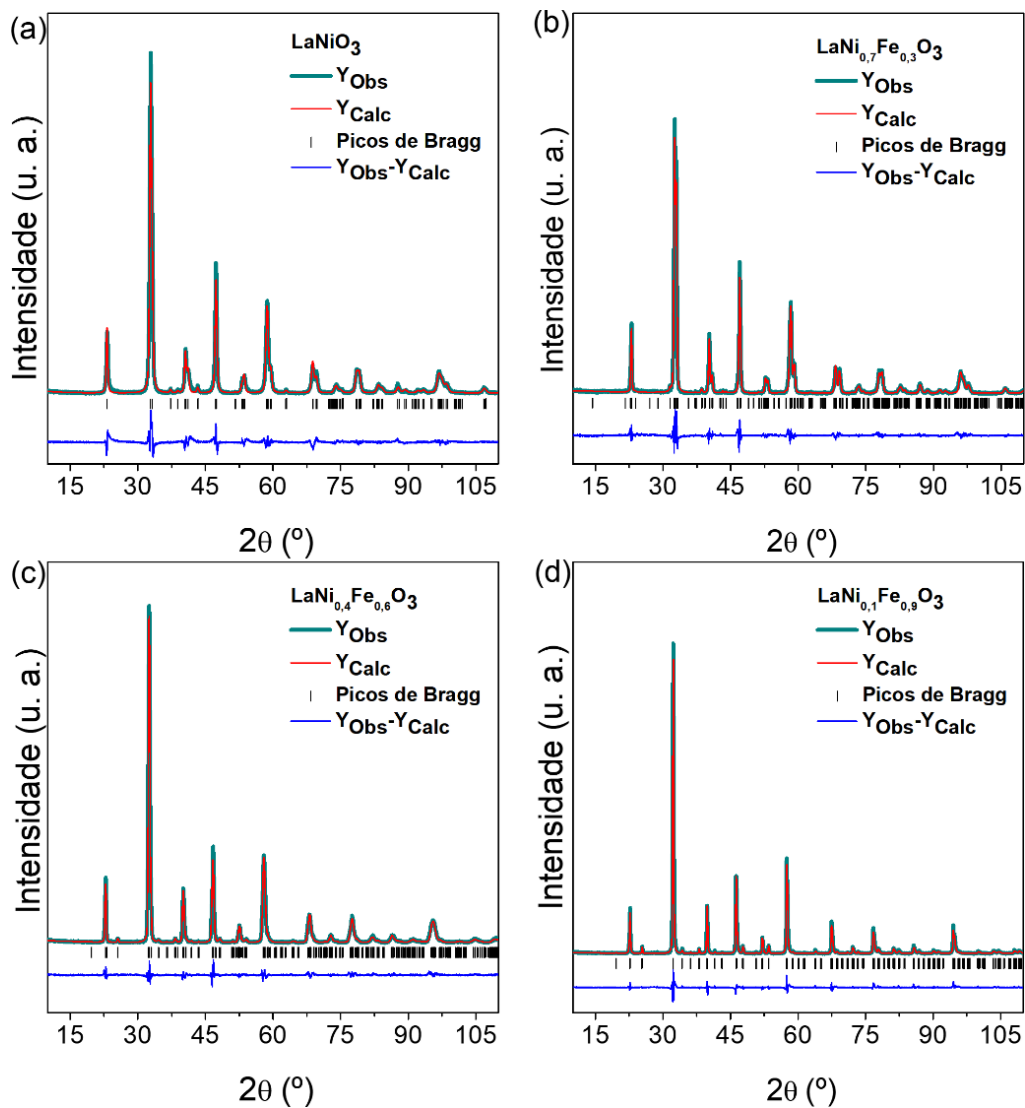


FIGURA 17 - Gráficos dos refinamentos de Rietveld. (a) LaNiO_3 ; (b) $\text{LaNi}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$; (c) $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$; (d) $\text{LaNi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$.

TABELA 2 - Parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento de Rietveld das fases $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

| x | Estrutura | Parâmetros de rede (Å) | | | Volume (Å ³) |
|-----|--------------|------------------------|---------|----------|--------------------------|
| | | a | b | c | |
| 0,9 | Ortorrômbica | 5,55(2) | 7,83(0) | 5,55(6) | 241,58(6) |
| 0,6 | Ortorrômbica | 5,49(3) | 7,76(9) | 5,53(2) | 236,17(9) |
| 0,3 | Romboédrica | 5,49(0) | | 13,22(7) | 345,39(6) |
| 0,0 | Romboédrica | 5,45(5) | | 13,15(8) | 339,11(1) |

TABELA 3 - Parâmetros estatísticos e fases secundárias obtidos pelo refinamento de Rietveld das fases $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

| x | Fases secundárias | R_{wp} (%) [I] | R_p (%) [II] | χ^2 [III] |
|-----|---|------------------|----------------|----------------|
| 0,9 | | 15,28 | 11,12 | 2,02 |
| 0,6 | LaNiO_3 (2.75 %) | 12,12 | 8,38 | 1,60 |
| 0,3 | La_2NiO_4 (1.68 %) NiO, (0.49 %) | 13,69 | 9,98 | 1,96 |
| 0,0 | NiO, (3.00 %) | 15,72 | 11,39 | 2,44 |

[I] Perfil ponderado (*Weighted profile R-factor*)

[II] Perfil esperado (*Expected R-factor*)

[III] $\chi^2 = [R_{wp}/R_p]$ (*Goodness of fit*)

Para uma descrição estrutural mais detalhada, a composição elementar e os estados químicos encontrados na superfície dos pós da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ foram analisados por XPS. Os espectros de XPS detectaram os elementos La, Ni, Fe e O; exceto para a fase pura (LaNiO_3), que teve ausência dos sinais do elemento Fe (Figura 18a-b). Como consequência do aumento da quantidade de Fe, os picos de Fe 2p e Fe 3p se tornaram mais evidenciados nos espectros XPS, enquanto uma redução foi verificada nos picos de Ni LMM e Ni 3p.

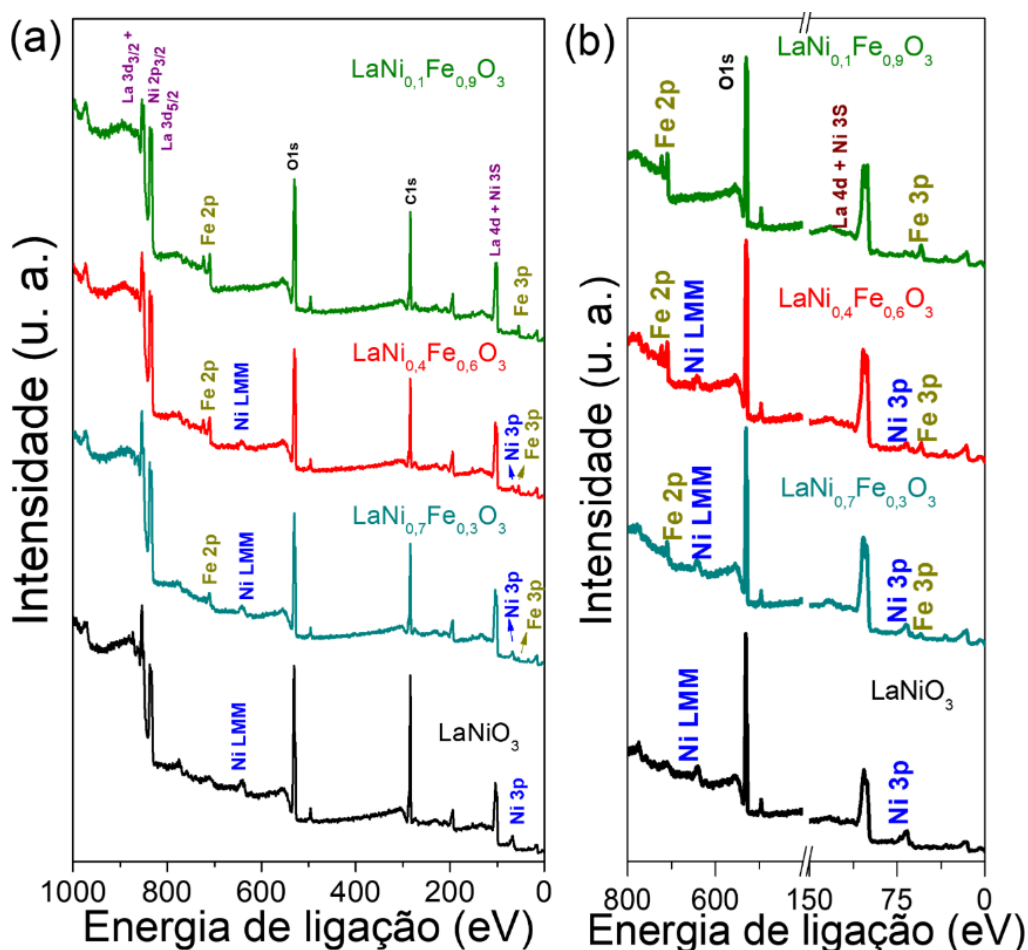


FIGURA 18 - (a) Espectros de XPS dos pós $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0, 0,3, 0,6$ e $0,9$); (b) Ampliação nos espectros de XPS, ressaltando a intensificação dos sinais de Fe, de acordo com o aumento dos íons Fe^{3+} incorporados na rede cristalina.

Nos espectros de XPS de alta resolução na região do lantânio (Figura 19a), o La 3d é um duplete dividido nos níveis $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$ devido a uma interação spin-orbita (STOYCHEV et al., 2003). Quatro picos gaussianos-lorentzianos (G-L)

foram necessários para desconvoluir o nível La $3d_{5/2}$ (de 833 a 837,7 eV), enquanto outros seis se ajustaram ao nível La $3d_{3/2}$ (de 850 a 854,5 eV). Os picos localizados em aproximadamente 833, 837, 850 e 854 eV (componentes A, C, F e H na Tabela 4) foram atribuídos ao La_2O_3 . Por outro lado, os picos identificados nas regiões de 834, 838, 852 e 855 eV (componentes B, D, G e I na Tabela 4) são decorrentes do $\text{La}(\text{OH})_3$. Existe um pico de plasmônio La $3d_{3/2}$ a 845 eV (componente K na Tabela 4) associado à coexistência de ambos compostos La_2O_3 e $\text{La}(\text{OH})_3$ (MICKEVICIUS et al., 2006; MOULDER et al., 1979; STOYCHEV et al., 2003). É bem conhecido na literatura que o pico de La $3d_{3/2}$ se sobrepõe ao pico do Ni $2p_{3/2}$, limitando-nos a determinar por XPS as concentrações exatas de Ni^{3+} e Ni^{2+} nos pós de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. (MICKEVICIUS et al., 2006; MOULDER et al., 1979; SASI; GOPCHANDRAN, 2007).

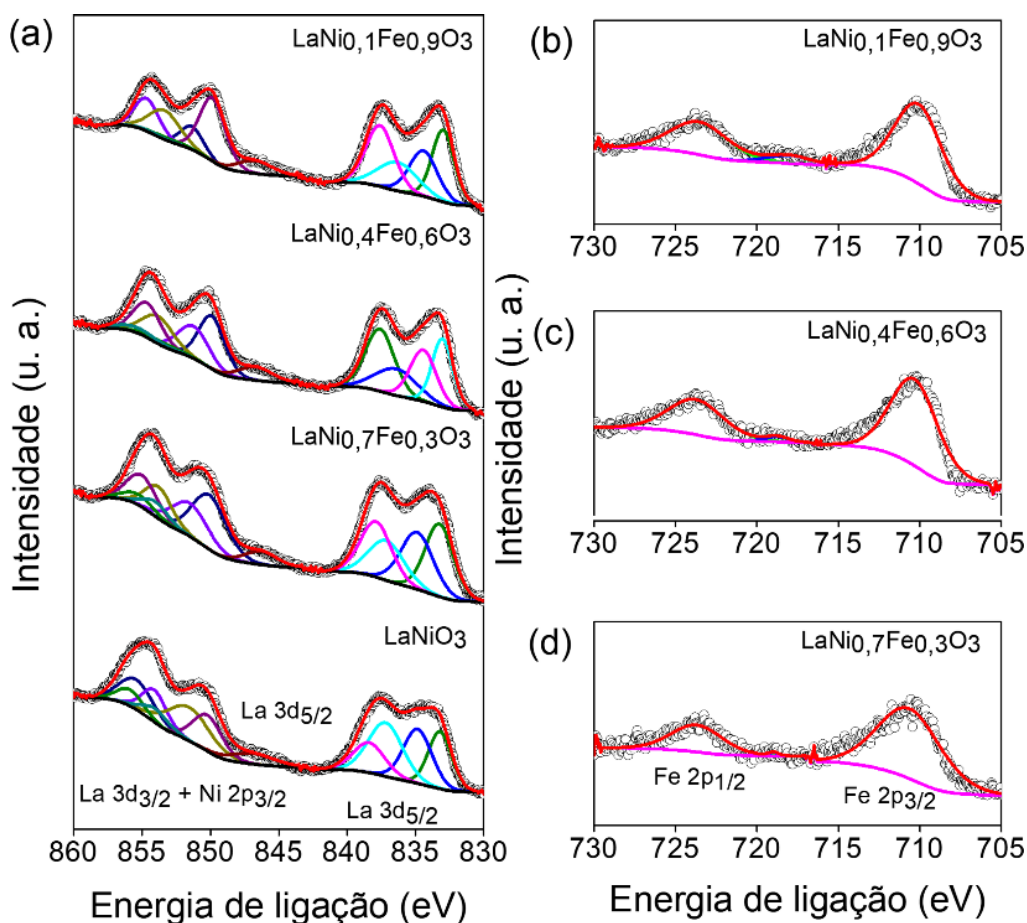


FIGURA 19 - (a) Espectros XPS do nível La 3d e Ni 2p de alta resolução dos pós $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0, 0,3, 0,6$ e $0,9$). Espectros XPS de alta resolução no nível do Fe 2p para: (b) $\text{LaNi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$, (c) $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ e (d) $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$.

TABELA 4 - Energias de ligação extraídas dos espectros XPS dos pós de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0, 0,3, 0,6$ e $0,9$).

| | | Amostras e energias de ligação (eV) | | | |
|--------------------------|------------|--|--|--|--|
| Nível dos núcleos | dos | LaNiO₃ | LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O₃ | LaNi_{0,4}Fe_{0,6}O₃ | LaNi_{0,1}Fe_{0,9}O₃ |
| | | La 3d _{5/2} | A | 833,2 | 833,3 |
| | B | 834,9 | 834,9 | 834,5 | 834,5 |
| | C | 837,3 | 837,1 | 836,7 | 836,5 |
| | D | 838,5 | 837,8 | 837,7 | 837,7 |
| | E | 847,3 | 846,5 | 846,9 | 846,9 |
| La 3d _{3/2} + | F | 850,4 | 850,3 | 850,0 | 849,9 |
| Ni 2p _{3/2} | G | 852,1 | 851,9 | 851,5 | 851,5 |
| | H | 854,3 | 854,1 | 854,2 | 853,6 |
| | I | 855,8 | 855,3 | 854,9 | 854,8 |
| | J | 856,2 | 855,9 | 856,3 | |
| | K | 854,0 | 854,5 | | |
| O 1s | | 528,1 | 528,3 | 528,5 | 528,3 |
| | | 529,2 | 529,1 | 529,3 | 529,1 |
| | | 531,0 | 530,9 | 530,9 | 530,9 |
| | | 532,0 | 531,5 | 532,5 | 531,5 |
| Ni 3p | | 68,6 | 68,5 | 68,7 | 68,5 |
| Fe 3p | | - | 56,5 | 56,5 | 56,40 |
| Fe 2p _{3/2} | | - | 710,9 | 710,5 | 710,3 |
| Fe 2p _{1/2} | | - | 723,9 | 724,0 | 723,9 |
| Fe (satélite) | | - | 719,0 | 718,9 | 718,3 |

Em relação aos espectros XPS de Ni, o pico detectado em 856 eV é comumente atribuído a Ni(OH)_2 , enquanto o outro encontrado em 854,0 eV é originado a partir das ligações Ni-O devido ao óxido de níquel. Para pós de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,3, 0,6$ e $0,9$), cada um dos níveis do núcleo de Fe $2p_{3/2}$ (710 eV) e Fe $2p_{1/2}$ (723 eV) foi bem deconvoluído em um único pico (Figura 19b-d), correspondendo à existência de Fe^{3+} na estrutura da perovskita (PENG et al., 2016; ZHANG et al., 2015).

Diferentes tipos de estados químicos para as espécies de oxigênio foram encontrados nos espectros de XPS das superfícies das fases $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (Figura 20a-d). O perfil da região O 1s foi ajustado com quatro picos, nos quais os de baixa energia de ligação (528 e 529 eV) são atribuídas a espécies de O^{2-} ligadas a La e Ni, respectivamente (MICKEVICIUS et al., 2006; MOULDER et al., 1979; VARANDILI; BABAEI; ATAIE, 2018). Os outros picos na região de 530,9 a 532 eV são geralmente atribuídos ao Ni e La ligados a grupos hidroxila (OH^-) e as espécies de água molecular adsorvidas na superfície das amostras. Para um melhor entendimento, todas as energias de ligações para os níveis de La 3d, Ni 3p, Fe 3p e O1s dos pós de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ foram listadas na Tabela 4.

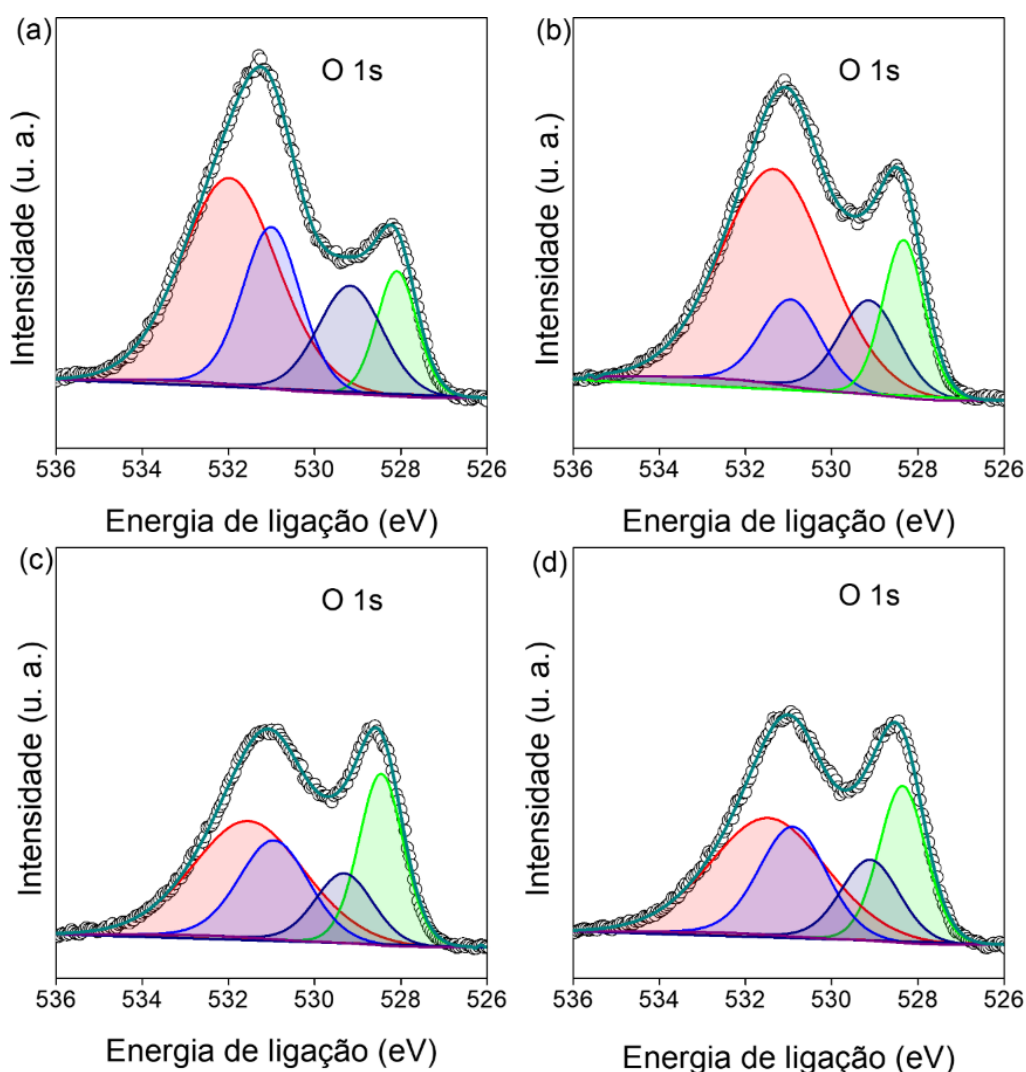


FIGURA 20 - Espectros XPS de nível do O 1s de alta resolução para: (a) LaNiO_3 , (b) $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, (c) $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ e (d) $\text{LaNi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$.

5.2. Caracterização morfológica dos pós $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Na literatura, diferentes morfologias de partículas foram relatadas para os óxidos de LaNiO_3 e LaFeO_3 . Por exemplo, ZHANG et al. (2014) sintetizaram micropartículas de LaNiO_3 em formato cúbico com superfícies lisas através de um processamento hidrotérmico. VARANDILI et al. (2018) mostraram que pelo método de coprecipitação, usando NaOH como agente precipitante, induziu o crescimento de partículas irregulares de LaFeO_3 do tipo esférico. Em nosso estudo, micrografias obtidas por MEV mostraram que a incorporação de Fe^{3+} induziu mudanças graduais na morfologia das partículas tratadas a $900\text{ }^\circ\text{C}$. Como pode ser observado nas Figuras

21a-d, os pós de LaNiO_3 são compostos por vários cubos irregulares distribuídos aleatoriamente. Quando o Fe^{3+} foi adicionado à rede em diferentes concentrações, várias micropartículas irregulares apresentaram um certo grau de esfericidade foram observadas para os pós de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,3, 0,6$ e $0,9$).

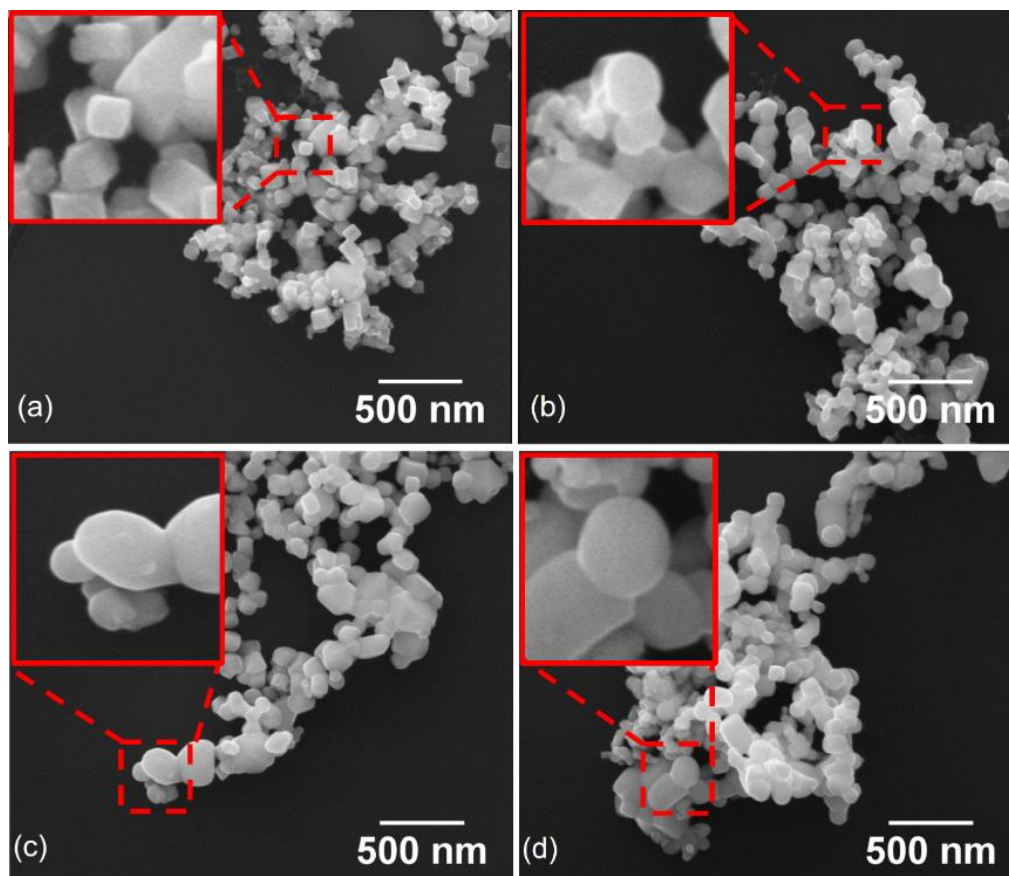


FIGURA 21 – Imagens de MEV dos pós em alta e baixa aproximação para: (a) LaNiO_3 , (b) $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, (c) $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ e (d) $\text{LaNi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$.

A partir das micrografias foi possível estimar o tamanho médio das partículas. As Figuras 22a-d mostram os gráficos das frequências relativas em função do tamanho das partículas. Foi notado que esses arranjos de partículas apresentaram uma distribuição alargada da distribuição do tamanho de partículas. Para amostra LaNiO_3 foi encontrado um tamanho médio de 107 nm; para as amostras com 0,3, 0,6 e 0,9 de adição de Fe^{3+} os tamanhos foram de 101, 140 e 123 nm, respectivamente. Essa distribuição alargada pode ser atribuída à dificuldade de controlar todos os

estágios envolvidos nos processos de nucleação e crescimento durante a reação de coprecipitação, bem como os efeitos provocados pelo processo de homogeneização.

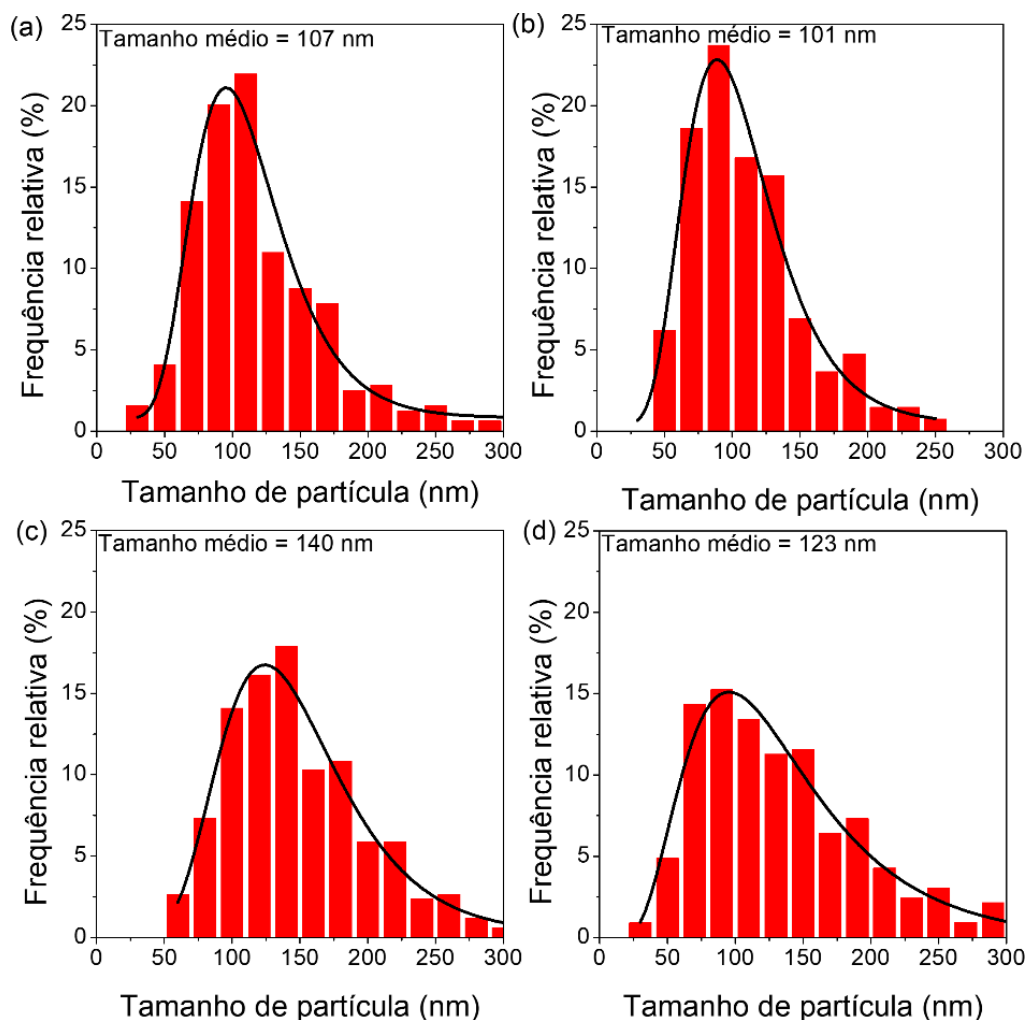


FIGURA 22 - Distribuição do tamanho de partícula para: (a) LaNiO₃, (b) LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O₃, (c) LaNi_{0,4}Fe_{0,6}O₃ e (d) LaNi_{0,1}Fe_{0,9}O₃.

Nas Figuras 23a-d são mostradas as imagens de TEM em baixa magnificação e em alta resolução (HRTEM) da série LaNi_{1-x}Fe_xO₃. Como observado anteriormente nas imagens de MEV, também é possível observar nas imagens obtidas pelo TEM as mudanças morfológicas das partículas de cubos para esferas com a adição de Fe³⁺. A partir das imagens em alta resolução, é possível encontrar as distâncias interplanares. As amostras LaNiO₃ e LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O₃ apresentaram uma distância interplanar de 0,27 nm, que está relacionada ao plano (110) da estrutura romboédrica da fase LaNiO₃ (ICSD nº 8493365) (Inserido na Figura 23a-b), enquanto

que para as amostras $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$ foi encontrado uma distância interplanar de 0,28 nm, correspondente ao plano (121) da estrutura ortorrômbica da LaFeO_3 (ICSD nº 8494165) (Inserido na Figura 23c-d). Estes resultados corroboram com os resultados de DRX observados anteriormente (Figura 16a-d).

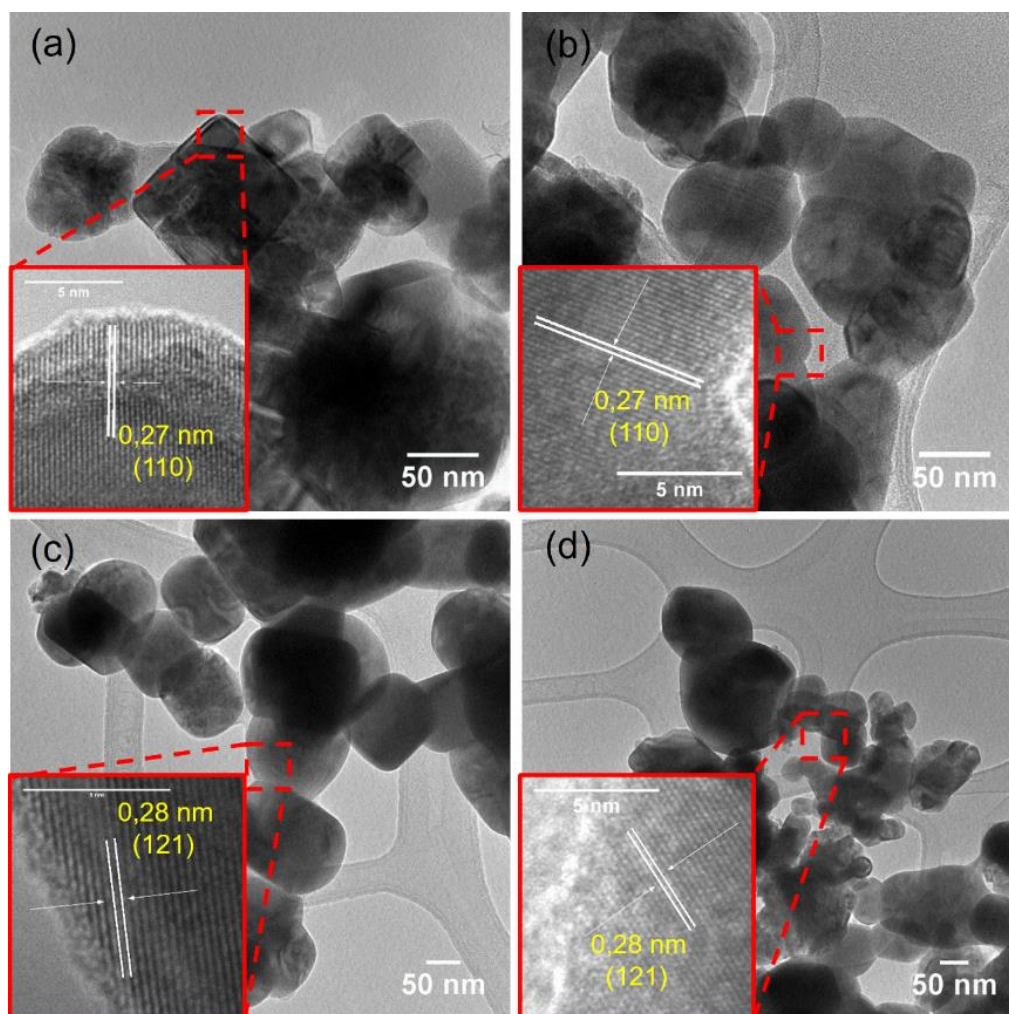


FIGURA 23 - Imagens de TEM em baixa ampliação e HRTEM para: (a) LaNiO_3 , (b) $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, (c) $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ e (d) $\text{LaNi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$ em pó.

As medidas de espectroscopia de energia dispersiva de raio x (EDX) foram realizadas com a finalidade de determinar a composição química das amostras. Os espectros de EDX foram obtidos a partir das micrografias de TEM e podem ser observados nas Figuras 24a-d. A partir desses espectros foi confirmado a presença dos elementos La, Ni, O e Fe para as amostras com adição de ferro, enquanto que para a amostra pura foi observada somente os elementos La, Ni e O. Quando

aumentado a quantidade de Fe^{3+} , foi notado um aumento nos picos referentes ao elemento ferro acompanhado da redução dos sinais referente ao níquel. Esses resultados suportam outras análises experimentais obtidas anteriormente, como o XPS (Figuras 18a-d).

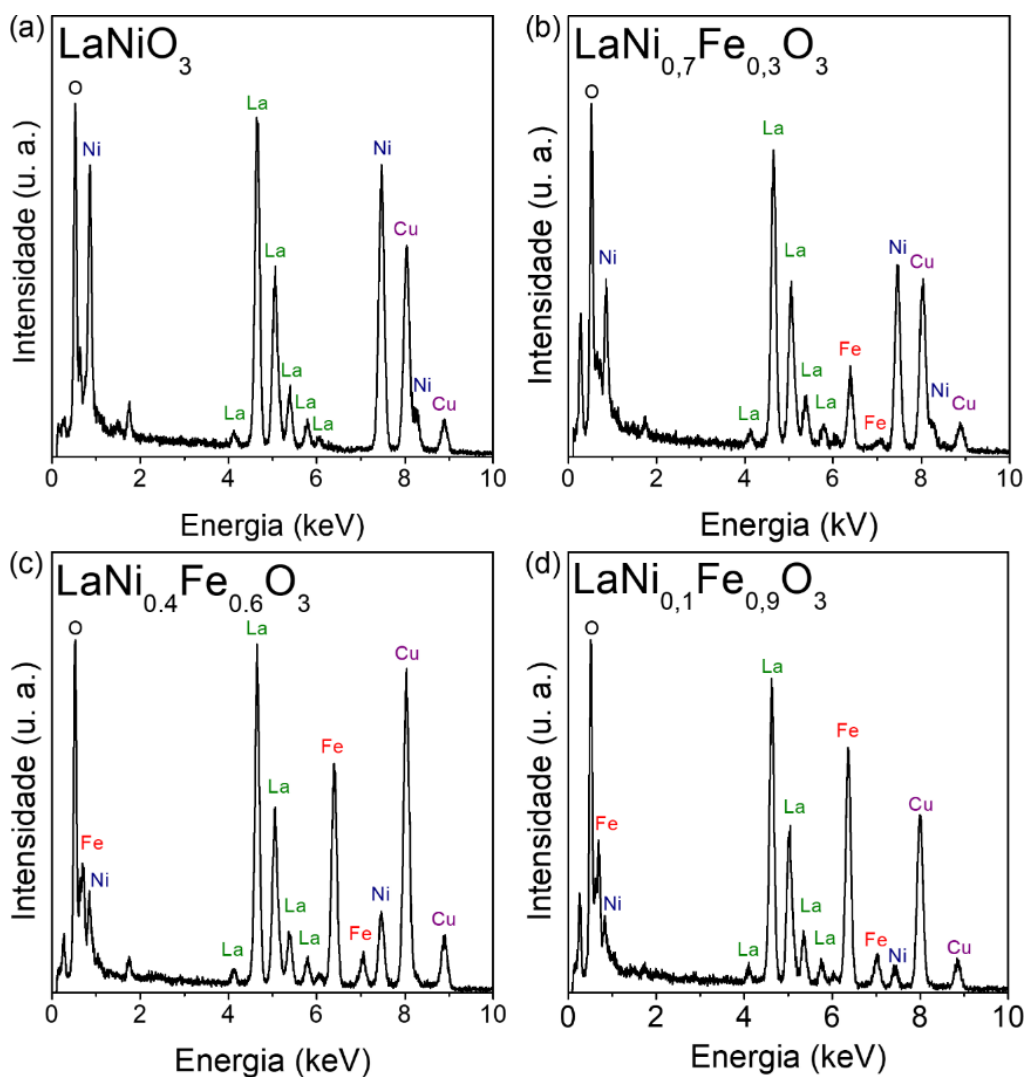


FIGURA 24 – Espectros de EDX dos pós: (a) LaNiO_3 , (b) $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, (c) $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ e (d) $\text{LaNi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$.

5.3. Atividade eletroquímica para série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

A atividade eletrocatalítica da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ para RDO foi analisada com a finalidade de observar tanto a potencial utilização dos materiais sintetizados

quanto o substrato de PGS. Os desempenhos foram analisados por diferentes técnicas eletroquímicas. Antes da deposição dos eletrocatalisadores foram realizadas as caracterizações do substrato de PGS. A Figura 25 mostra o padrão de DRX do PGS, no qual foi observado uma orientação característica preferencial. O pico em $26,5^\circ$ é referente ao plano (002) do carbono grafite e apresenta um espaçamento entre camadas de $\sim 3,36 \text{ \AA}$, sendo essa estrutura indexada com a ficha 76767 encontrada no banco de dados ICSD (MANORATNE et al., 2017).

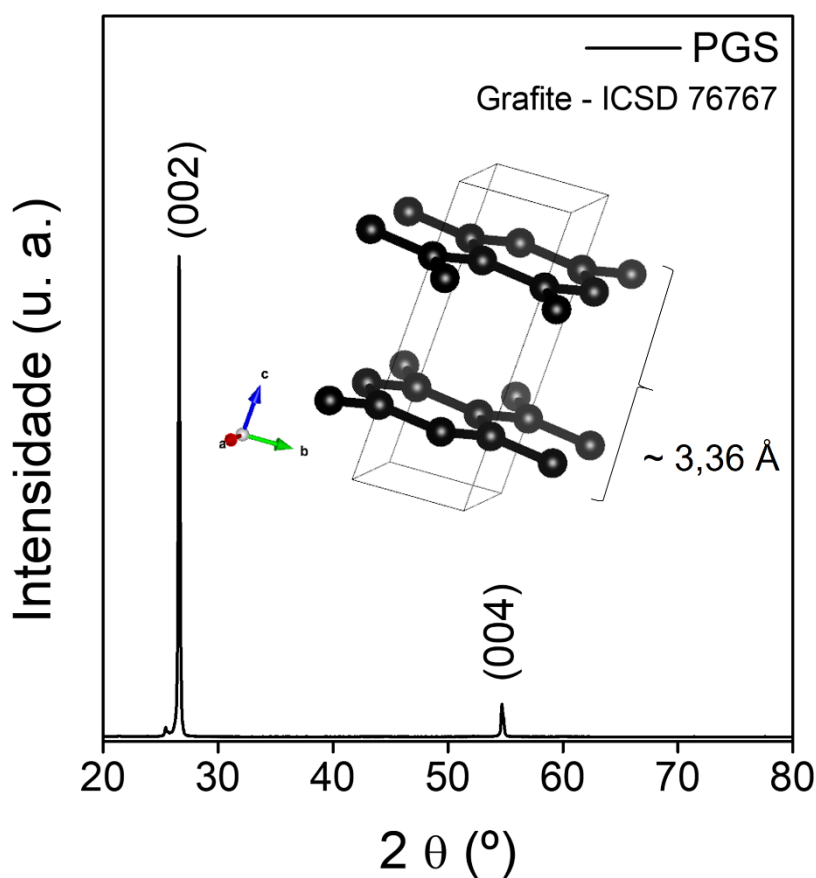


Figura 25 - Padrão de DRX da folha de grafite pirolítico (PGS - *pyrolytic graphite sheet*).

Pela espectroscopia Raman (Figuras 26a-b) foram encontrados os comprimentos de ondas característicos do grafite. A banda D (1327 cm^{-1}) é causada pela vibração no plano da estrutura do anel com simetria A_{1g} . A banda 2D (2657 cm^{-1}) é caracterizada como uma vibração harmônica da banda D. A vibração de

estiramento no plano do carbono sp^2 com simetria E_{2g} é caracterizada pela banda G (1577 cm^{-1}) (ROSENBURG et al., 2018).

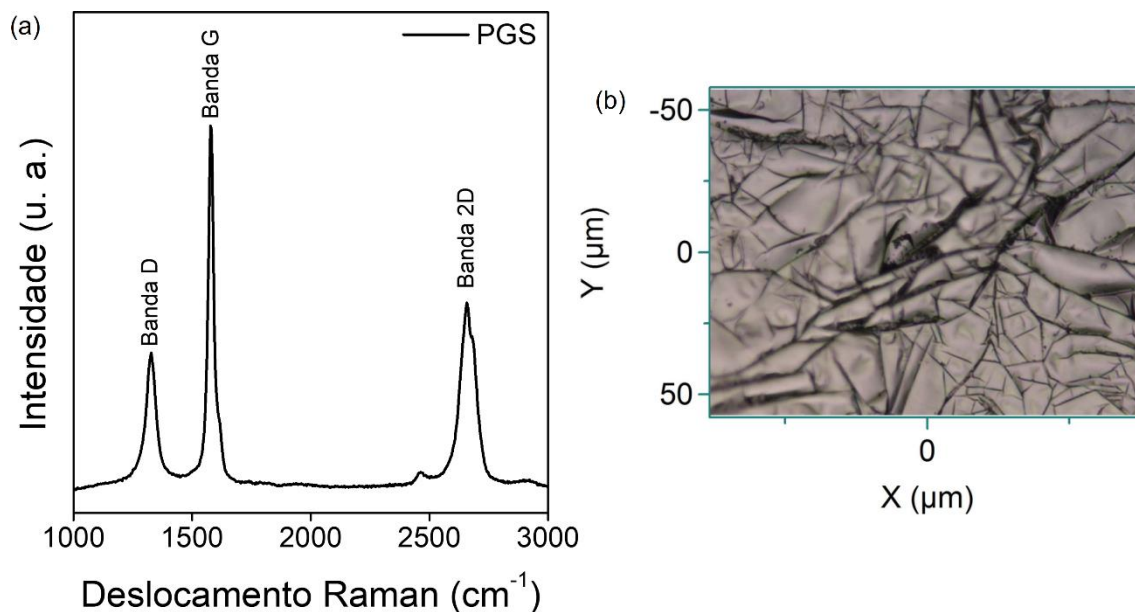


Figura 26 - (a) Espectro Raman da folha de grafite pirolítico (PGS - *pyrolytic graphite sheet*); (b) Imagem da região utilizada para análise.

A imagem obtida por MEV da superfície do PGS é ilustrada na Figura 27. Pode ser observado o empilhamento das folhas e uma rugosidade na superfície do substrato.

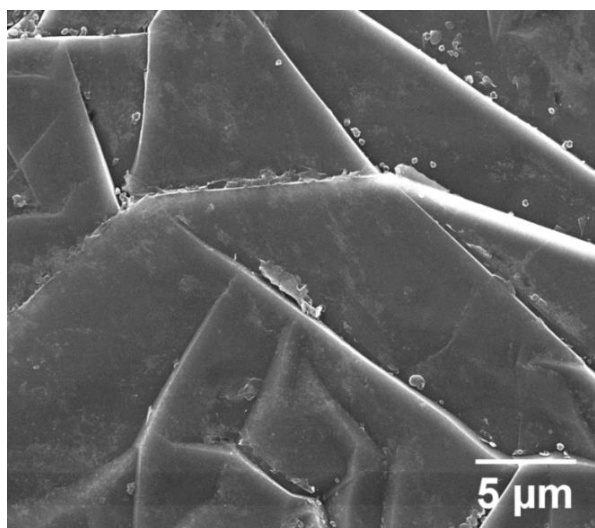


FIGURA 27 - Imagem de MEV da superfície da folha de grafite pirolítico (PGS - *pyrolytic graphite sheet*).

Foi realizada uma otimização da concentração de catalisador que seria depositado sobre o PGS. As medidas foram realizadas com a amostra pura de LaNiO_3 em uma solução de NaOH 1 mol L^{-1} . Todos os potenciais medidos foram corrigidos para se referirem ao eletrodo de hidrogênio padrão - EHP usando a equação 20 (MARUTHAPANDIAN et al., 2017).

$$E_{\text{corrigido para EHP}} = E_{\text{referência}} + (0,059 \cdot \text{pH}) + E_{\text{medido}} \quad (20)$$

onde $E_{\text{referência}}$ e E_{medido} são os potenciais de referência ($\text{Ag/AgCl } 3\text{ mol L}^{-1}$) e medido, respectivamente.

A Figura 28 mostra as curvas de voltametria de varredura linear (VVL) das diferentes concentrações depositadas sobre PGS. Foi observado uma melhora na atividade OER com o aumento da concentração de LaNiO_3 . Com base nesses resultados, a concentração de $20,0\text{ mg mL}^{-1}$ foi adotada como padrão para a preparação de todos os eletrodos da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Outro comportamento encontrado nas curvas VVL dos eletrodos de LaNiO_3 foi o aparecimento de um pico anódico situado em torno de $1,4\text{ V vs. EHP}$.

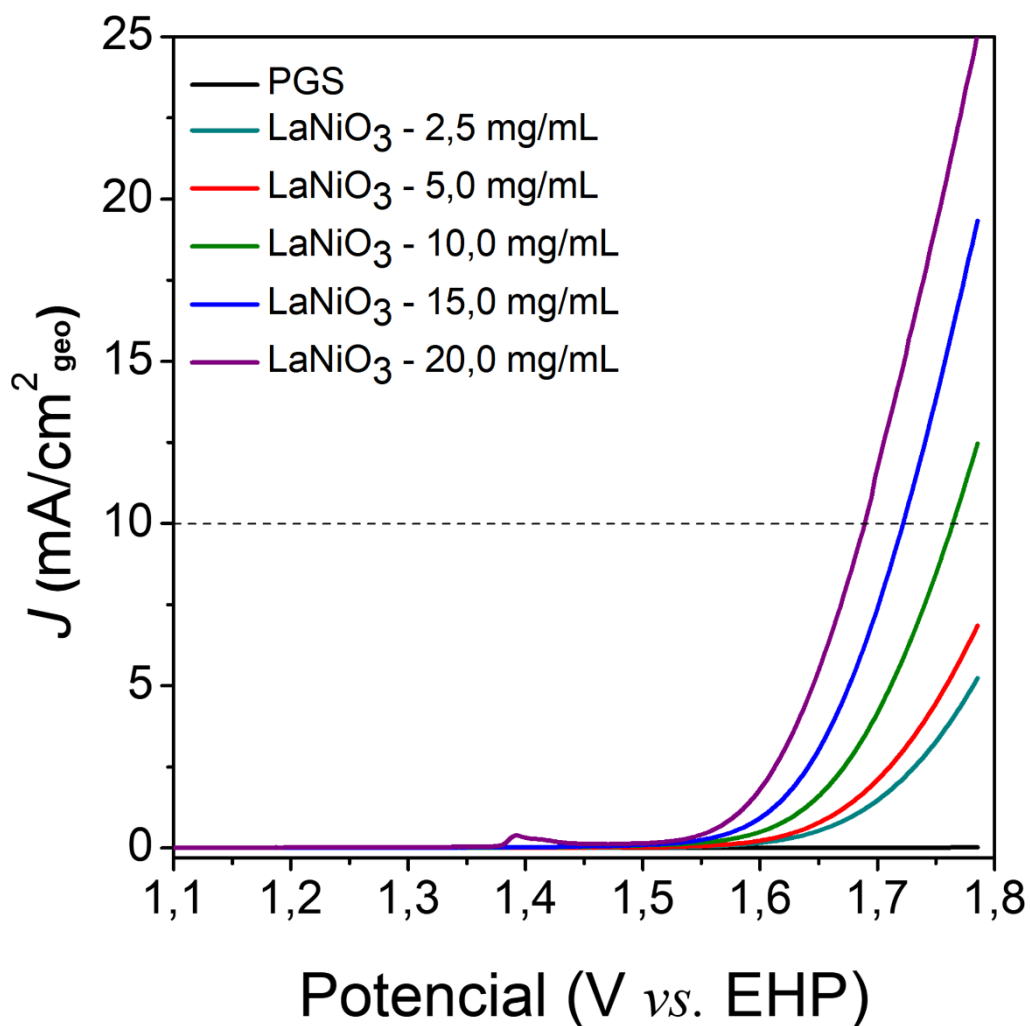


FIGURA 28 - Gráfico das curvas de densidade de corrente (J) vs potencial (V) da fase LaNiO_3 depositado sobre PGS em diferentes concentrações, medidos a uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} em solução de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$.

Para uma investigação completa desse processo eletroquímico, foram realizadas medidas de voltametria cíclica (VC) em uma janela de potencial na região de $1,25$ a $1,55 \text{ V vs. EHP}$ para todos os eletrodos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ com a concentração padronizada de 20 mg mL^{-1} . Essa análise foi realizada para observar a influência do Fe^{3+} incorporado na rede. A Figura 29 mostra as curvas de VC para todas as amostras. Nestas curvas, um par de picos redox foi observado para os eletrodos LaNiO_3 , $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ sugerindo uma pseudocapacitância decorrente das reações redox (LIU et al., 2016).

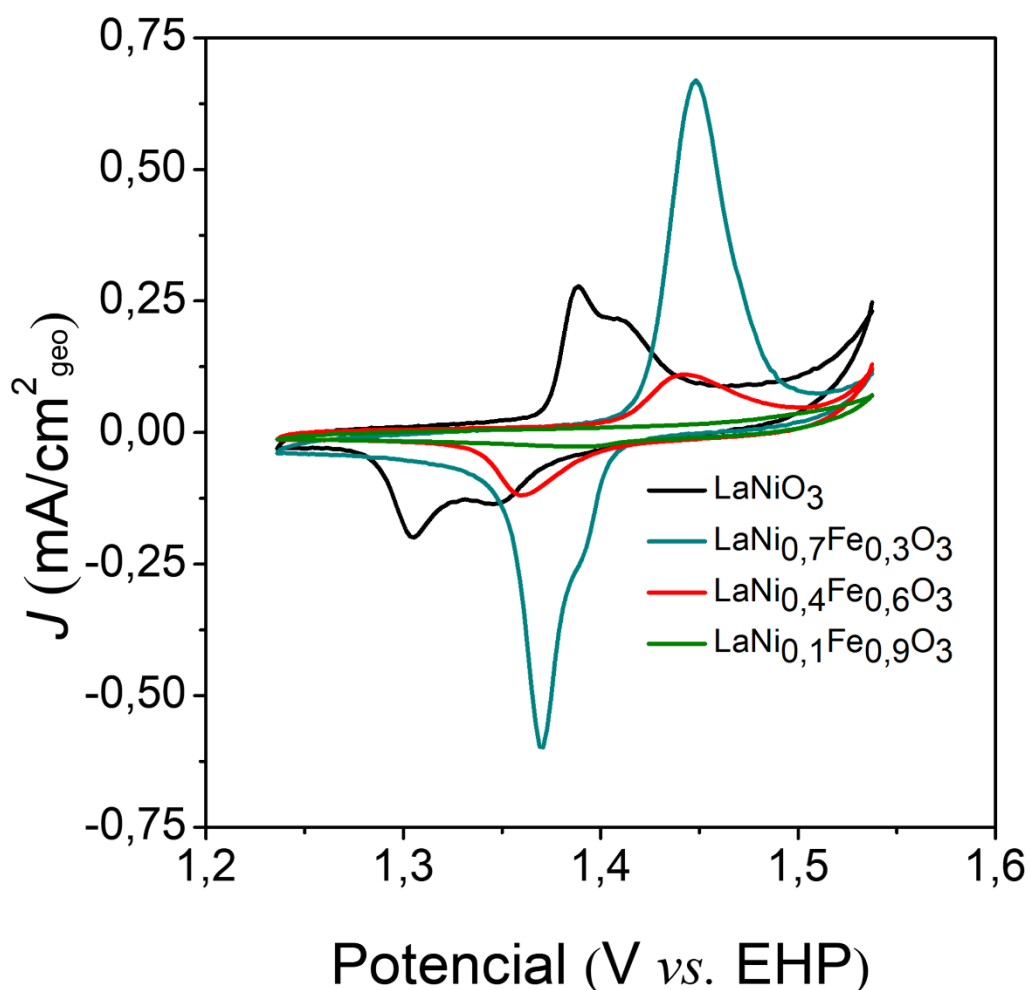
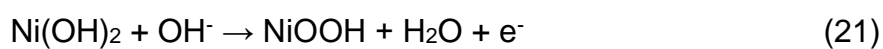


FIGURA 29 - Curvas de VC (1,25 a 1,55 V *vs.* EHP) medido a 5 mV s⁻¹ em solução de NaOH 1 mol L⁻¹ para a série de eletrocatalisadores LaNi_{1-x}Fe_xO₃ (x = 0,0,3, 0,6, 0,9) depositados sobre substratos de PGS.

Para o eletrodo de LaNiO₃, os picos anódicos encontrados ($\approx 1,40$ V *vs.* EHP) foram atribuídos à oxidação do Ni(OH)₂ para NiOOH, enquanto que os picos catódicos ($\approx 1,3$ V *vs.* EHP) foram relacionados à redução do NiOOH para o Ni(OH)₂ (CHEN et al., 2015). As reações redox envolvidas nesses processos estão resumidas nas equações 21 e 22.



Um comportamento que vale ressaltar foi a mudança na intensidade e posição dos picos anódicos e catódicos dos eletrocatalisadores $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ em relação a fase pura LaNiO_3 . É importante enfatizar que apenas o pico do par redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ foi verificado nas curvas de VC, sendo um indicativo de que a valência dos íons Fe^{3+} não é alterada durante o processo de oxidação da água (CHEN et al., 2015; HU; WU, 2003). Essa interpretação pode ser apoiada pela ausência de pico nas curvas de VC para o eletrodo $\text{LaNi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$, que possui a menor concentração de espécies de Ni^{3+} na superfície observados anteriormente por XPS. Em princípio, os íons Fe^{3+} aumentam o potencial necessário para a transformação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ em NiOOH , deslocando os picos anódicos e catódicos para potenciais mais altos (HU; WU, 2003; LU et al., 2014). Particularmente, esses íons Fe^{3+} diminuem a afinidade das espécies de oxigênio com os sítios de Ni encontrados na superfície, ou seja, fazem com que as ligações de oxigênio/hidróxido com orbital d dos sítios do Ni seja menos doador de elétrons (DIONIGI; STRASSER, 2016; FRIEBEL et al., 2015).

Em nosso estudo, a densidade de carga voltamétrica foi calculada usando a equação 23.

$$q = \frac{1}{v} \int_{E_i}^{E_f} J dE \quad (23)$$

onde q é a densidade carga de voltametria, v é a taxa de varredura (mV/s), dE é a janela de potencial, J é a densidade de corrente em um dado potencial aplicado (DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2001).

Os eletrocatalisadores estudados apresentaram os seguintes valores de q : 35,88 mC cm⁻² para LaNiO_3 , 51,21 mC cm⁻² para $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, 16,75 mC cm⁻² para $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ e 6,87 mC cm⁻² para $\text{LaNi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$. De acordo com o estudo realizado por HU e WU (2003), compostos de Ni-Fe eletrodepositados com quantidades de Fe^{3+} menores que 33% apresentaram altos valores de q , enquanto que para quantidades maiores que 33% levaram a baixos valores de q . Foi reportado por FORSLUND et al. (2018) no estudo da série de eletrocatalisadores de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$, que a diminuição nos valores de q foi atribuída a uma redução na carga oxidativa específica, devido à substituição de Ni por Fe. Neste trabalho, os

resultados de VC e a diminuição dos sinais de níquel na superfície nos espectros XPS, reportados anteriormente, é uma evidência de que o processo de substituição atômica ocorreu.

A Figura 30 mostra as curvas de VVL para eletrocatalisadores da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0, 0,3, 0,6$ e $0,9$). Foi observado para todas as amostras atividade eletrocatalítica para a oxidação da hidroxila. Os potenciais *onset* de todos os eletrodos ocorreram após o pico de oxidação, com valores próximos a $1,60 \text{ V vs. EHP}$, sugerindo que a reação de oxidação da hidroxila ocorreu na superfície dos materiais depois da oxidação de Ni^{2+} a Ni^{3+} (SINGH, 1994). O maior potencial *onset* ($1,65 \text{ V vs. EHP}$) foi registrado para o $\text{LaNi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$, o qual possui uma maior concentração de Fe^{3+} em relação aos outros eletrodos estudados. Todos os potenciais de início obtidos para esses eletrodos estão de acordo com os estudos publicados anteriormente (MCBEAN et al., 2017; ZHANG et al., 2015).

Os valores de densidade de corrente encontrados no maior potencial de $1,78 \text{ V vs. EHP}$, diminuem na seguinte ordem: $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ (35 mA cm^{-2}) > $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ (27 mA cm^{-2}) > LaNiO_3 (25 mA cm^{-2}) > $\text{LaNi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$ (18 mA cm^{-2}). Portanto, é notório que os íons Fe^{3+} desempenharam um papel extremamente importante para a melhoria das propriedades eletrocatalíticas, de modo que a maior densidade de corrente encontrada foi para o eletrocatalisador $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ (35 mA cm^{-2}). De acordo com ZHANG et al. (2015), os íons Fe^{3+} são capazes de melhorar a resposta eletrocatalítica da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, e isso pode ser atribuído a melhora da transferência de elétrons do oxigênio (superfície) para o Ni (rede). Outra contribuição causada pelos íons Fe^{3+} foi o deslocamento do par redox para potenciais mais altos, observados nas curvas de VC. Esse fenômeno faz com que a RDO inicia-se quando o potencial do eletrodo atinge o potencial dos pares redox (HU; WU, 2003).

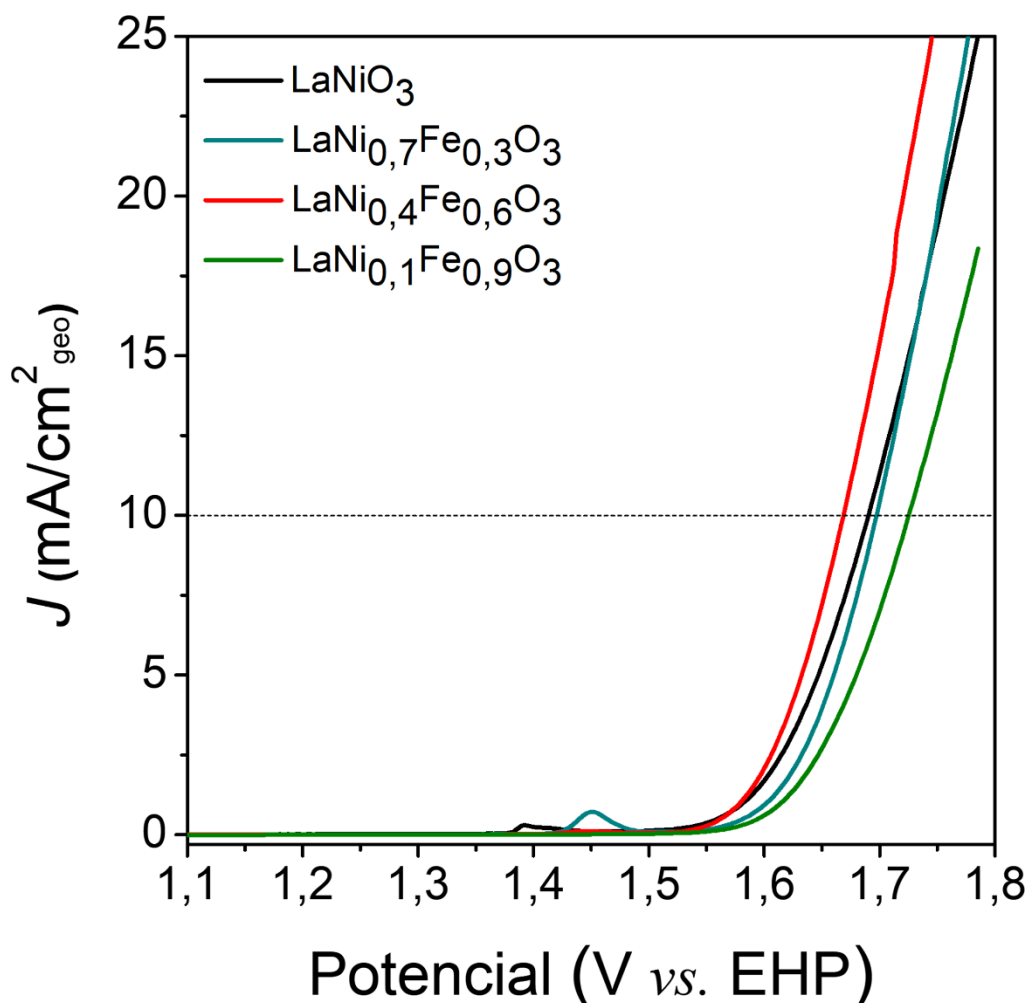


FIGURA 30 - Gráfico das curvas de densidade de corrente (J) vs potencial (V) para a série de eletrocatalisadores $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,3, 0,6, 0,9$) depositado sobre PGS, medidos a uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} em solução de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$.

É importante mencionar que os outros eletrodos dopados com Fe não apresentaram o mesmo desempenho eletrocatalítico que $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$. Os aspectos negativos podem ser atribuídos ao aparecimento de fases secundárias (La_2NiO_4 e NiO) na estrutura do eletrocatalisador de $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, enquanto que para a amostra de $\text{LaNi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$ pode ser devido ao seu comportamento resistivo, induzido pela alta quantidade de Fe^{3+} .

Os valores de η dos eletrocatalisadores de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ foram calculados para uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} (linha tracejada na Figura 30), usando a equação 24 (MARUTHAPANDIAN et al., 2017; SUEN et al., 2017).

$$\eta = E_{\text{corrigido para EHP}} - 1,23 V_{\text{EHP}} \quad (24)$$

A partir dessa equação foram estimados os seguintes valores de η : 465 mV para a amostra LaNiO_3 , 468 mV para $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, 439 mV para a fase $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ e por fim 494 mV para $\text{LaNi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$. Esses resultados são um indicativo que os eletrocatalisadores da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ são promissores para a RDO, uma vez que não foi empregado nenhum artifício para melhorar os processos de condução, por exemplo, a adição de suporte condutor de carbono. Os eletrocatalisadores obtidos apresentaram eficiência comparável com outros materiais relatados na literatura. Por exemplo, ZHOU e SUNARSO (2013) registraram a 5 mA cm^{-2} , um η de 440 mV para um eletrocatalisador de filme fino de LaNiO_3 usando eletrodo de disco de anel rotatório (para melhorar a difusão das espécies) com uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . MA e WANG (2014) reportaram a 5 mA cm^{-2} , um η de 494 mV para a fase $[(\alpha\text{-MnO}_2)_3\text{-(LaNiO}_3)_2]60\%/(\text{CNT})40\%$ (CNT - nanotubo de carbono) em solução de $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} . WU et al. (2016) apresentaram a 10 mA cm^{-2} , um η de $\sim 531 \text{ mV}$ para compósitos LaNiO_3 com 10% de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ em solução de $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 5 mV s^{-1} , usando eletrodo de disco rotatório. MCBEAN et al. (2017) relataram a 10 mA cm^{-2} , um η de 572 mV para nanobastões de LaNiO_3 , usando solução de $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} .

Os valores do coeficiente de Tafel (b) para todos os eletrocatalisadores foram estimados a partir do ajuste na porção linear dos gráficos de Tafel (Figura 31) pela equação 7. Os valores de b indicam o sobrepotencial necessário para a densidade de corrente da RDO aumente 10 vezes (SUEN et al., 2017). Os valores de b encontrados para os eletrocatalisadores foram: 76 mV dec^{-1} para a amostra pura LaNiO_3 , 68 mV dec^{-1} para a fase $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, 52 mV dec^{-1} para o eletrocatalisador $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ e, por fim, 64 mV dec^{-1} para $\text{LaNi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$.

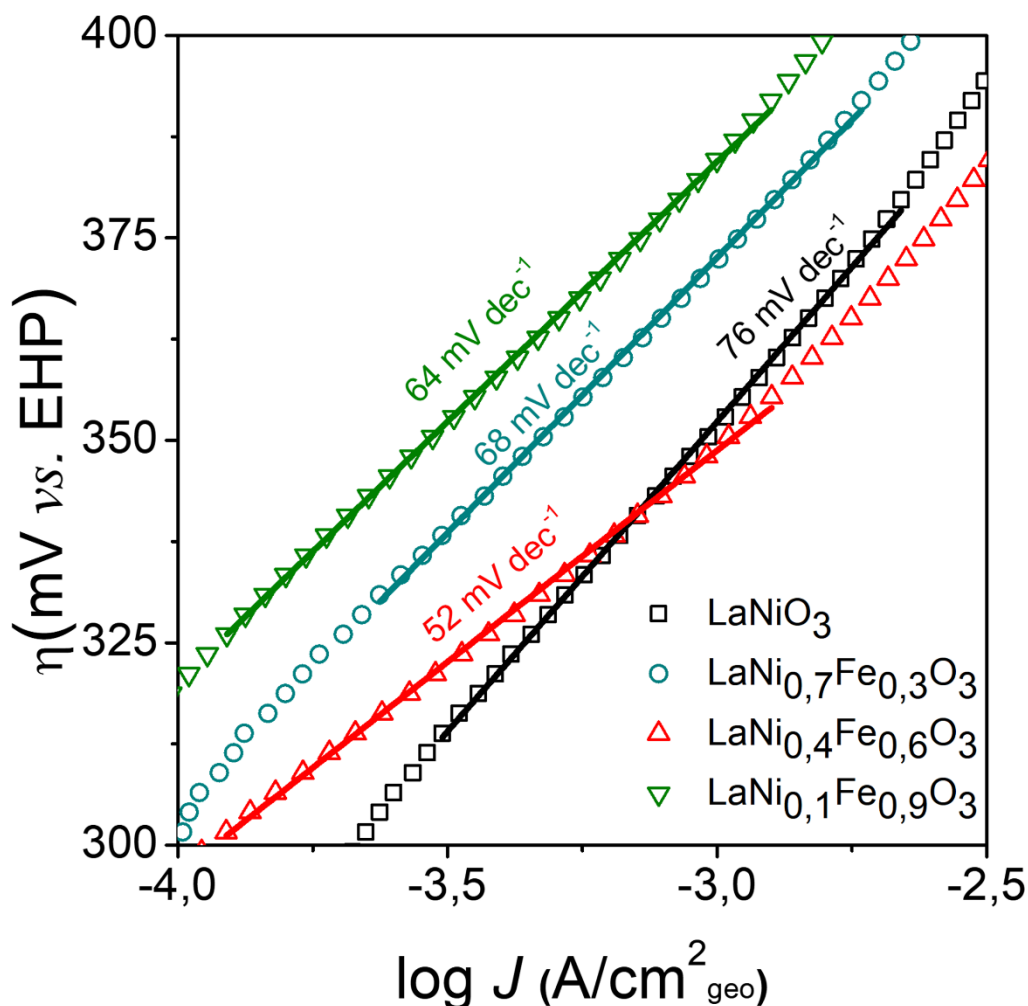


FIGURA 31 - Gráfico do sobrepotencial (η) vs logarítmico da densidade de corrente ($\log J$): Inclinação de Tafel.

É evidente que o aumento dos íons Fe^{3+} contribuíram para a diminuição dos valores do coeficiente de Tafel. O menor valor de Tafel foi identificado para $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$, caracterizando que esta amostra apresenta uma cinética catalítica mais rápida para a RDO devido à alta condutividade eletrônica e ao processo eficiente de transferência de carga em relação aos outros eletrocatalisadores estudados.

As análises de EIE foram empregadas para fornecer uma melhor caracterização da atividade desses eletrocatalisadores em termos da RDO. A medida foi realizada em 1,6 V vs. EHP e as curvas de Nyquist obtidas são mostradas na Figura 32. Nessas curvas, há uma redução no diâmetro do semicírculo de acordo com o nível de dopante dos eletrocatalisadores. O semicírculo foi atribuído à resistência à transferência de carga, sendo que o menor semicírculo encontrado foi para o

eletrocatalisador de $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$. Esse resultado está em concordância com o menor coeficiente observado para a RDO.

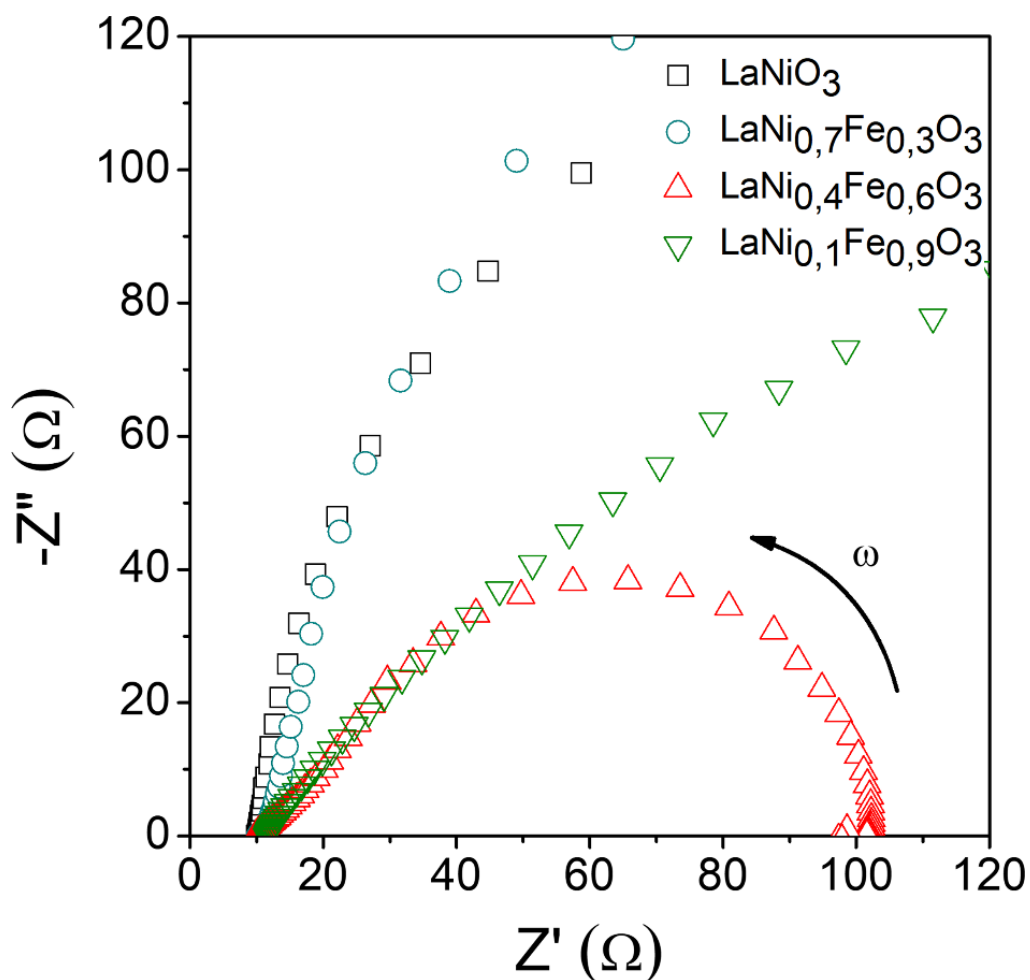


FIGURA 32 – Medidas de EIE (curvas de Nyquist) adquiridas na faixa de frequência de 10^{-2} a 10^5 Hz usando 10 mV de amplitude e um potencial de 1,6 V *vs.* EHP para os eletrocatalisadores $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0, 0,3, 0,6$ e $0,9$) depositados sobre PGS.

Foi realizada a medida de estabilidade eletroquímica para a amostra de $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$, já que este eletrocatalisador foi o qual apresentou os melhores resultados em atividade para reação de oxidação da hidroxila. A estabilidade do eletrocatalisador foi analisada pelo teste de cronoamperometria com um potencial aplicado de 1,67 V *vs.* EHP. Este teste pode ser observado na Figura 33. Foi encontrado que a amostra apresenta uma densidade de corrente acima de 10 mA cm^{-2} mesmo após um período de 10 h, confirmando a eficácia desse

eletrocatalisador por um longo período de tempo. A alta atividade eletrocatalítica para RDO deste eletrocatalisador pode ser comprovada pelas curvas de VVL realizada após a medida de cronoamperometria (Inserida na Figura 33).

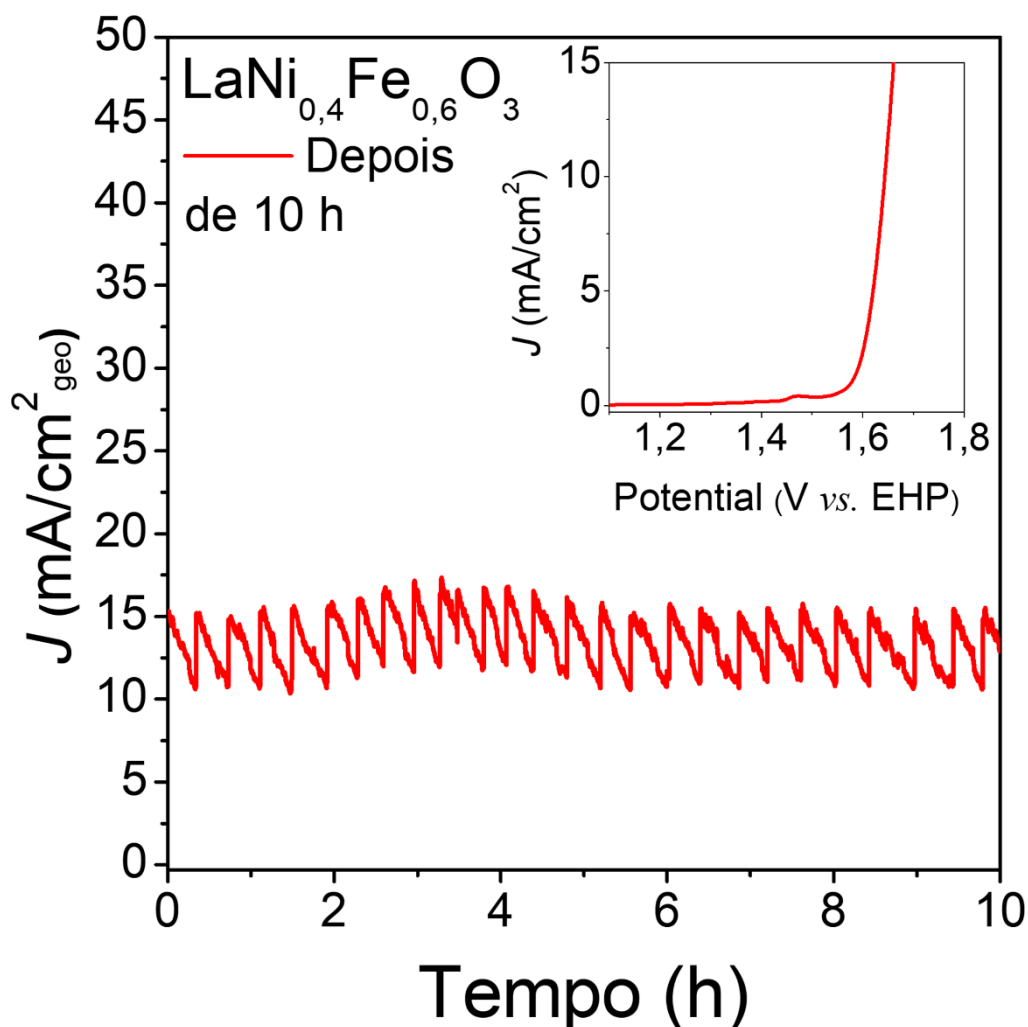


FIGURA 33 – Gráfico da curva de densidade de corrente (J) vs tempo para o eletrocatalisador $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ aplicando um potencial de 1,67 V vs. EHP em solução de NaOH 1 mol L^{-1} . Inserido: curva de densidade de corrente (J) vs potencial (V) após a medida de cronoamperometria.

A fim de compreender a melhora na atividade eletrocatalítica da fase de $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$, foi realizada a medida da área superficial eletroquimicamente ativa (ASEA) para esta amostra e foi comparada com a fase pura LaNiO_3 . As Figuras 34a-b mostram os resultados das VC em diferentes velocidades de varredura em uma região não faradaica para os eletrocatalisadores de LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$. A

capacitância de dupla camada (C_{dl}) foi estimada a partir do coeficiente angular da curva da $J_a - J_c$ (J_a e J_c são as densidades de correntes anódica e catódica, respectivamente, a um potencial de 1,23 V vs. EHP) em função da velocidade de varredura (Figura 34c) (CHEN et al., 2019a). A ASEA foi calculada a partir da equação da C_{dl}/C_s , na qual C_s é a estimativa da capacitância específica para uma superfície lisa ($40 \mu\text{F cm}^{-2}$) (HAN et al., 2015; SAHASRABUDHE et al., 2018). Foi notado que, apesar da amostra $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ ter uma atividade eletrocatalítica superior, exibiu uma área eletroquímica inferior, $51,0 \text{ cm}^{-2}$, à da fase pura LaNiO_3 ($107,5 \text{ cm}^{-2}$).

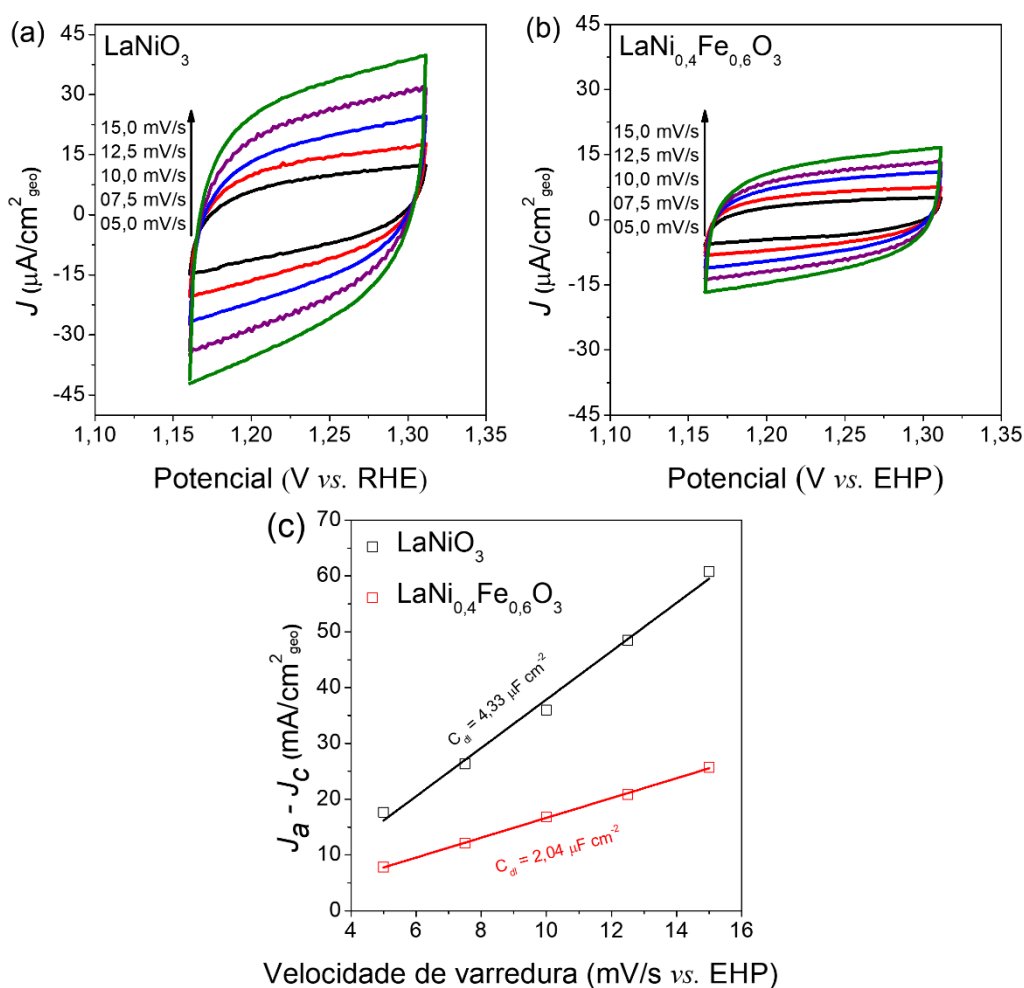


FIGURA 34 - Área de superfície eletroquimicamente ativa: Gráficos das curvas de VC em diferentes velocidades de varredura em uma região não faradaica, (a) LaNiO_3 , (b) $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$; (c) Gráfico da $J_a - J_c$ ($\mu\text{A cm}^{-2}$) vs velocidade de varredura (mV s^{-1}).

De acordo com GUO et al. (2019), além dos sítios catalíticos ativos na superfície, os sítios presentes no interior do eletrocatalisador também estão sendo ativados. O resultado obtido pela ASEA está em concordância com as curvas VC (Figura 29), nas quais o deslocamento dos picos anódicos e catódicos para potenciais maiores podem ser atribuídos a uma maior ativação dos sítios mais internos (DIONIGI; STRASSER, 2016).

Com base nos resultados obtidos para o eletrocatalisador de $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$, novos testes eletroquímicos foram realizados baseados em medidas de VVL para esta amostra. Esses testes tiveram como objetivo observar o potencial uso do substrato de PGS para reações de oxidação da hidroxila. Para isto, foi comparado os efeitos dos substratos PGS e carbono vítreo (CV), substrato comumente utilizado na literatura. Observou-se um melhor resultado no valor de η para $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ depositado sobre o substrato de PGS em comparação ao mesmo material depositado sobre CV; os valores encontrados de η foram 439 mV e 460 mV, respectivamente, a uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} . Os resultados de VVL da comparação do eletrocatalisador $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ depositados em PGS e CV são mostrados na Figura 35a; inserido nestes gráficos estão os dados de EIE para a comparação. Os dados de EIE indicaram que a amostra depositada sobre PGS possui uma menor resistência à transferência de carga, ou seja, um valor quatro vezes menor.

Do ponto de vista tecnológico, a amostra $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3/\text{PGS}$ demonstrou ser mais eficaz que $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3/\text{CV}$ para a RDO. A Figura 35b mostra o desempenho de ambos os substratos PGS e CV, sem a presença do eletrocatalisador, a fim de analisar diretamente seus efeitos na atividade para a reação de oxidação da hidroxila. Nesse caso, o PGS mostrou uma densidade de corrente maior que o CV para um mesmo valor de potencial. Além disso, os dados de EIE (Inserido na Figura 35b) revelaram que o substrato PGS tem uma menor resistência à transferência de carga em comparação ao CV, sendo isto uma característica fundamental para fins tecnológicos quanto à RDO.

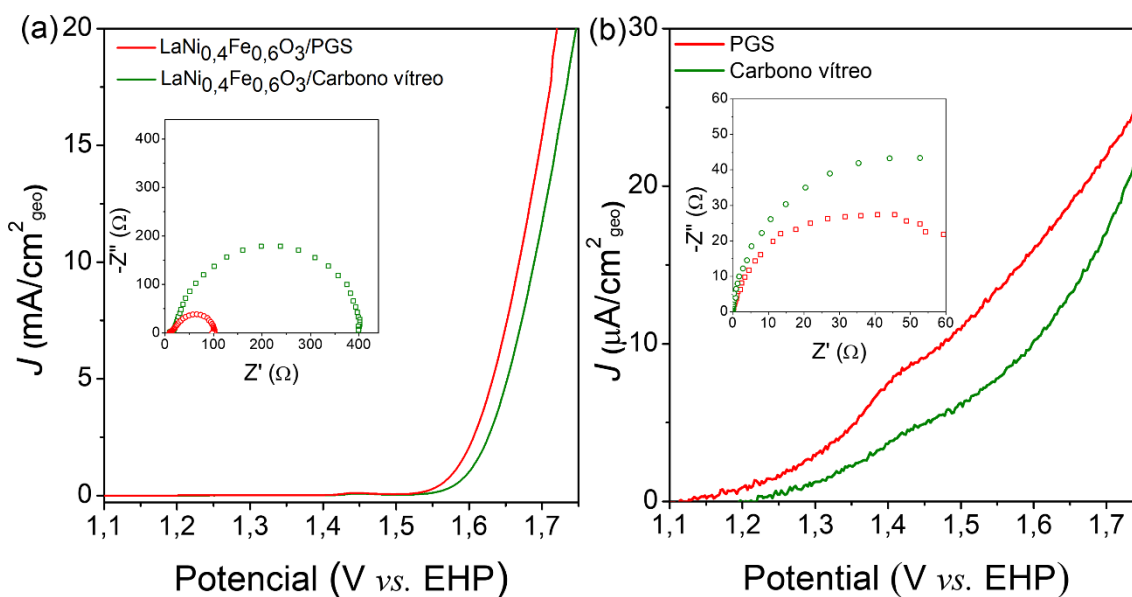


FIGURA 35 - Caracterizações eletroquímicas para comparação dos substratos PGS e CV medidos a 5 mV s^{-1} em NaOH 1 mol L^{-1} : (a) Curvas de densidade de corrente (J) vs potencial (V) para LaNi_{0.4}Fe_{0.6}O₃ depositado em substratos de PGS e CV. Inserido em (a) curvas de Nyquist; (b) curvas de densidade de corrente (J) vs potencial (V) para PGS e CV sem o eletrocatalisador. Inserido em (b) curvas de Nyquist.

A fim de determinar se os efeitos das propriedades eletrocatalíticas da superfície dos filmes dos materiais estudados estavam relacionados com as propriedades elétricas do interior do material. Portanto, foi realizado as caracterizações pelas mesmas técnicas e o estudo das propriedades elétricas das pastilhas sinterizadas da série LaNi_{1-x}Fe_xO₃ ($x = 0,0, 0,3, 0,6$ e $0,9$).

5.4. Caracterizações das pastilhas de LaNi_{1-x}Fe_xO₃

Os padrões de DRX das pastilhas da série LaNi_{1-x}Fe_xO₃ ($x = 0,0, 0,3, 0,6$ e $0,9$) foram analisadas para identificar a influência do nível de adição de ferro e os efeitos da temperatura de sinterização na propriedade estrutural. A temperatura de sinterização a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ foi escolhida para evitar a decomposição da fase LaNiO₃. Os resultados dos padrões de DRX não apresentaram fases secundárias, mantendo assim as fases encontradas anteriormente nas amostras em pó. Deste modo, as pastilhas sinterizadas de LaNiO₃ e LaNi_{0.7}Fe_{0.3}O₃ apresentaram uma estrutura

romboédrica referente à fase do LaNiO_3 (ICSD nº 84933), enquanto que as amostras sinterizadas de $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$ exibiram uma estrutura ortorrômbica referente a estrutura do LaFeO_3 (ICSD nº 84941). Os resultados das caracterizações estruturais por DRX podem ser observadas na Figura 36.

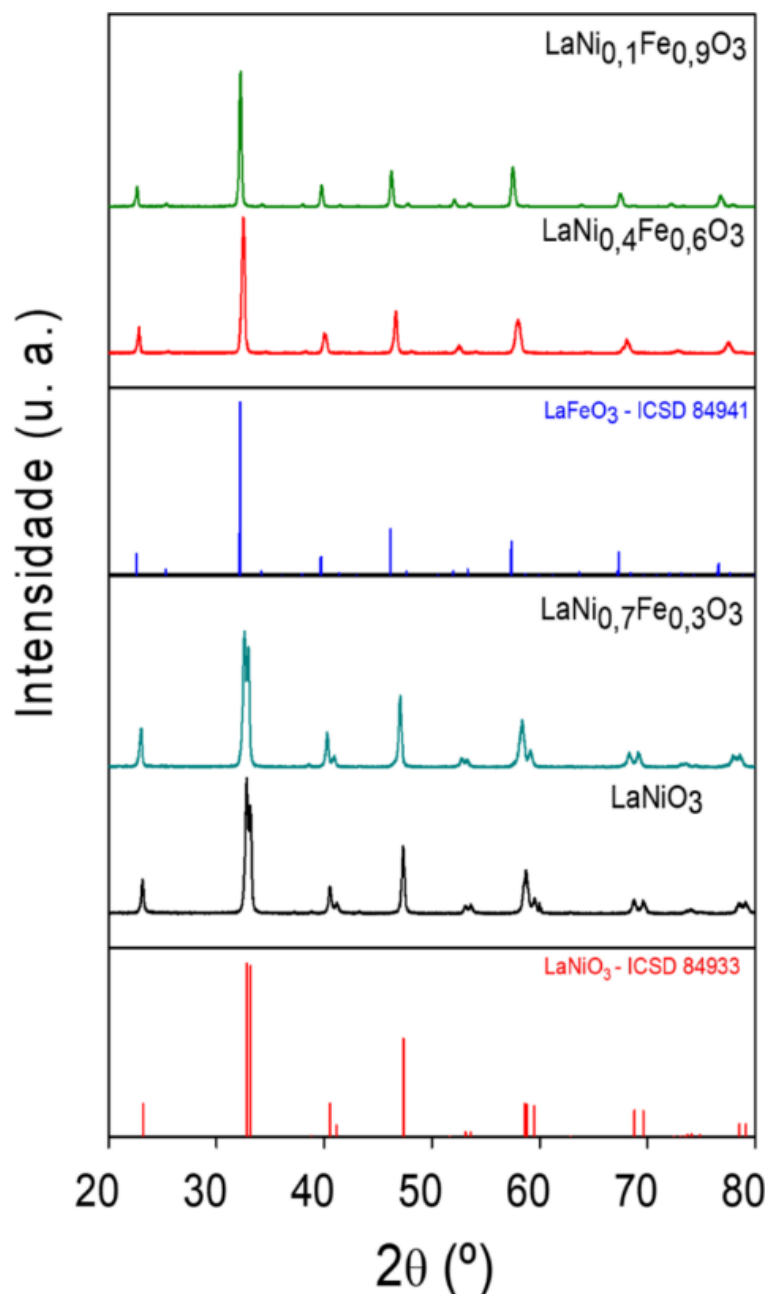


FIGURA 36 - Padrões de DRX das pastilhas da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,3, 0,6$ e $0,9$) sinterizadas a $950\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h.

A Figura 37 mostra micrografias típicas obtidas por MEV das pastilhas após sinterizadas a 950 °C por 6 h. Pode ser notado uma clara diferença nas características microestruturais e no grau de porosidade em cada uma das pastilhas. A pastilha da fase LaNiO_3 e das fases $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ foram caracterizadas por grãos irregulares e uma alta concentração de poros. Embora que ainda tenha sido observada uma estrutura porosa, a amostra $\text{LaNi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$ exibiu um aumento na densificação, favorecendo o aparecimento de grandes grãos alongados. Uma vez que as amostras foram submetidas à mesma temperatura de sinterização, é relevante ressaltar que os íons Fe^{3+} foram capazes de influenciar diretamente no processo de densificação das pastilhas.

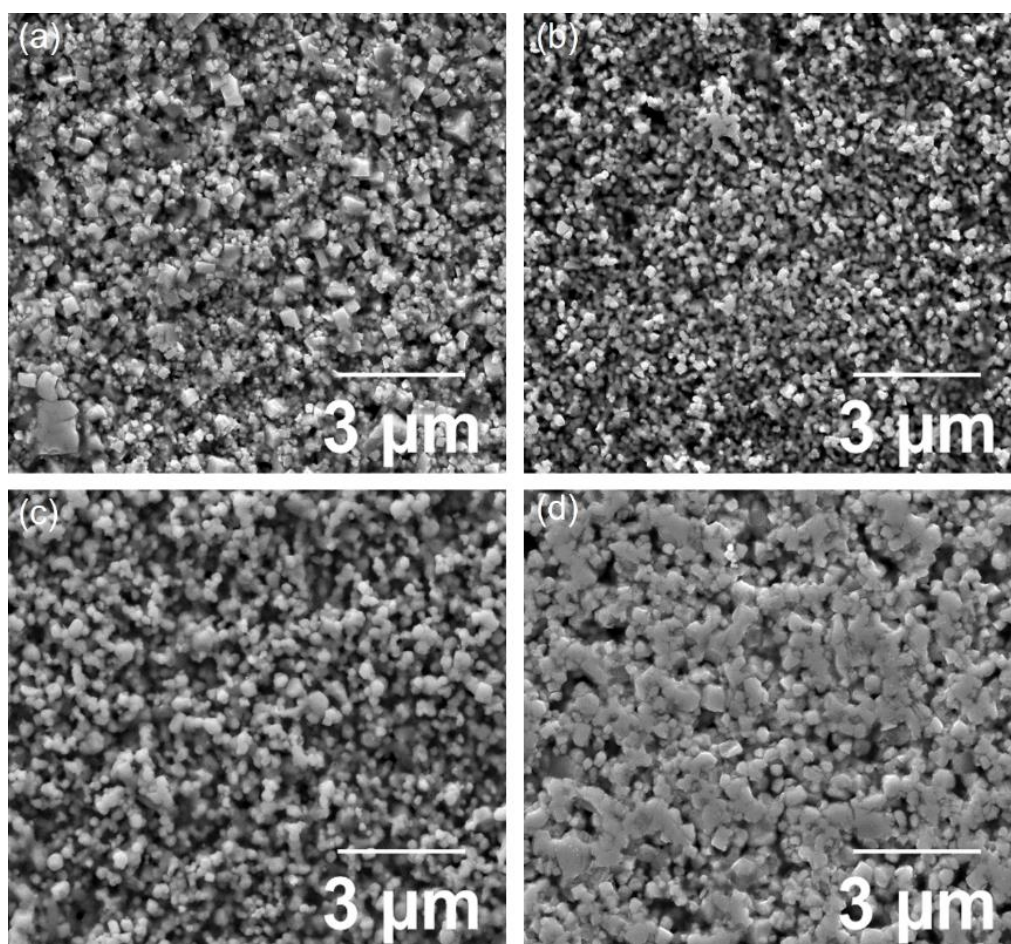


FIGURA 37 - Imagens de MEV das pastilhas sinterizadas a 950 °C por 6 h: (a) LaNiO_3 , (b) $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, (c) $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ e (d) $\text{LaNi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$ em pó.

As propriedades elétricas dos materiais da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,3, 0,6$ e $0,9$) foram obtidas pela variação da densidade de corrente (J) em função do campo elétrico (E) aplicado, e os resultados podem ser observados na Figura 38. Como pode ser notado, um desvio do comportamento ôhmico foi evidenciado para as amostras de $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$, caracterizado por um aumento da resistividade por defeitos decorrentes da alta ocupação dos sítios de Ni por Fe.

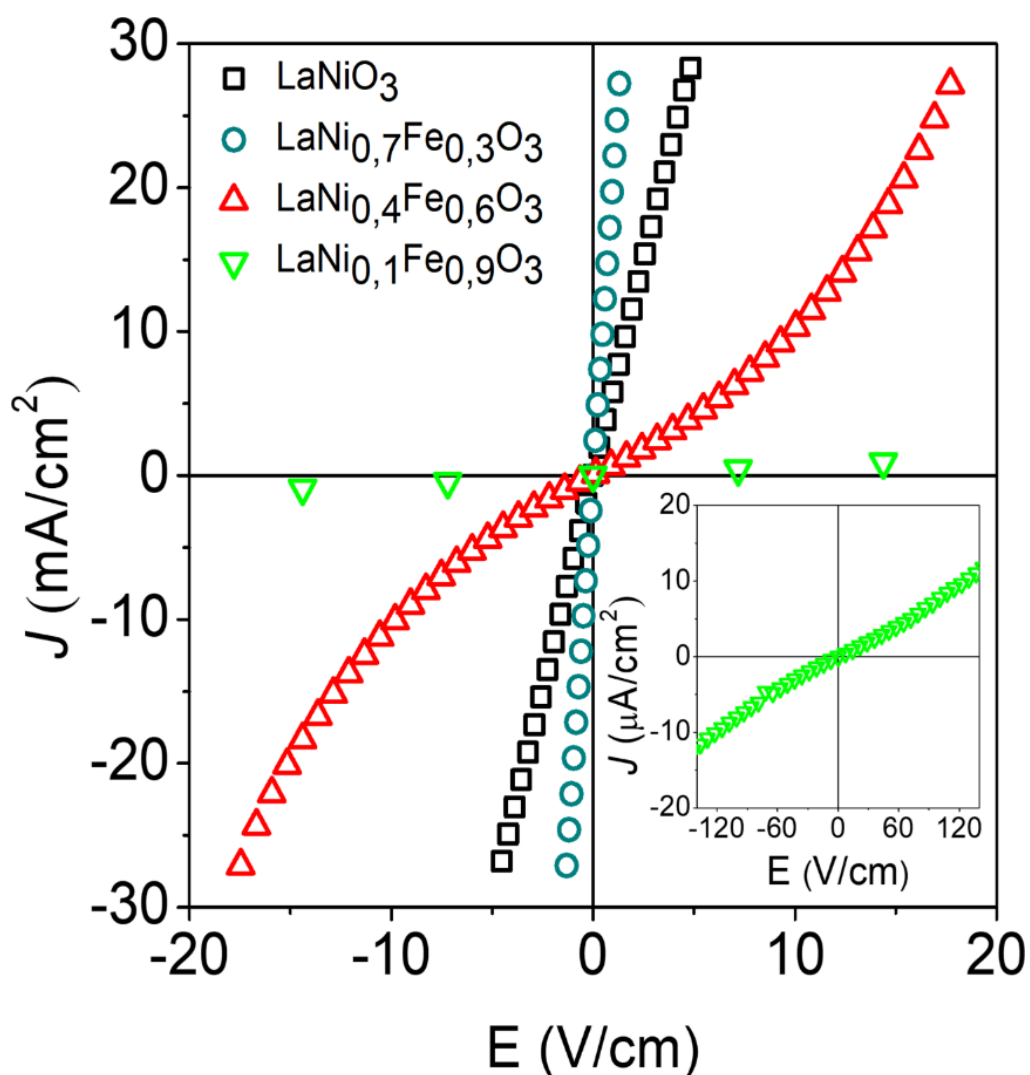


FIGURA 38 – Gráfico das curvas de densidade de corrente (J) vs campo elétrico (E) das pastilhas da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,3, 0,6$ e $0,9$) sinterizadas a $950\text{ }^\circ\text{C}$.

Os valores de condutividade elétrica (σ) de todas as pastilhas foram calculados a partir da inclinação de suas respectivas curvas, na região de baixo campo elétrico. Assim, foram encontrados os seguintes valores de σ : LaNiO_3 ($0,595\text{ S m}^{-1}$),

$\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ ($2,070 \text{ S m}^{-1}$), $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ ($0,079 \text{ S m}^{-1}$) e $\text{LaNi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$ ($7,37 \times 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$). Esses resultados indicam que a melhora nas propriedades eletrocatalíticas para oxidação da hidroxila da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0, 0,3, 0,6$ e $0,9$) não estavam apenas relacionadas às suas propriedades de condutividade intrínseca, mas também devido as modificações causadas no processo de transferência de carga dos materiais de perovskitas.

Os resultados discutidos anteriormente possibilitaram a publicação de um artigo no periódico *International Journal of hydrogen energy* intitulado *Investigation of the Electrocatalytic Performance For Oxygen Evolution Reaction of Fe-doped Lanthanum Nickelate Deposited on Pyrolytic Graphite Sheets* (GOZZO et al., 2019). A partir deste estudo, resolveu-se continuar estudando as propriedades do substrato de PGS na deposição de outros materiais e seu potencial uso para reações de oxidação da água. Num primeiro momento, estudou-se a possibilidade de utilizar o PGS como substrato para eletrodeposição de estruturas de hidróxidos duplos lamelares de NiFe.

5.5. Caracterização dos filmes hidróxidos duplos lamelares de NiFe eletrodepositados sobre PGS

A escolha de estruturas de NiFe lamelares se deve ao fato desses materiais apresentarem excelentes atividades eletrocatalíticas para a RDO (CHEN, R., et al., 2019; LI, R., et al., 2019). Em nosso grupo de pesquisa, GONÇALVES (2016) já havia estudado anteriormente a síntese de filmes finos eletrodepositados sobre PGS. Contudo, diferente do nosso trabalho, os filmes de $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OOH}$ foram obtidos a partir de um análogo do azul da Prússia ($\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{HCF}$, hexacianoferrato). No presente estudo, foi possível obter os óxidos lamelares de NiFe utilizando somente uma solução dos nitratos de níquel e ferro em meio aquoso. A Figura 39a mostra as curvas das reações de oxidação da água ao empregar os eletrocatalisadores eletrodepositados sobre PGS. Devido à alta densidade de corrente gerada pelos eletrocatalisadores, as curvas foram normalizadas subtraindo-se a resistência do eletrólito ($R = \sim 3 \Omega$) para evitar os efeitos da queda ôhmica. Foi observado para todos os materiais eletrodepositados atividades eficientes para RDO. Isto pode ser um indicativo da possibilidade de utilizar eletrocatalisadores depositados

eletroquimicamente sobre o PGS. Outro parâmetro relevante é a significativa influência da mistura entre os íons níquel e de ferro nas estruturas estudadas.

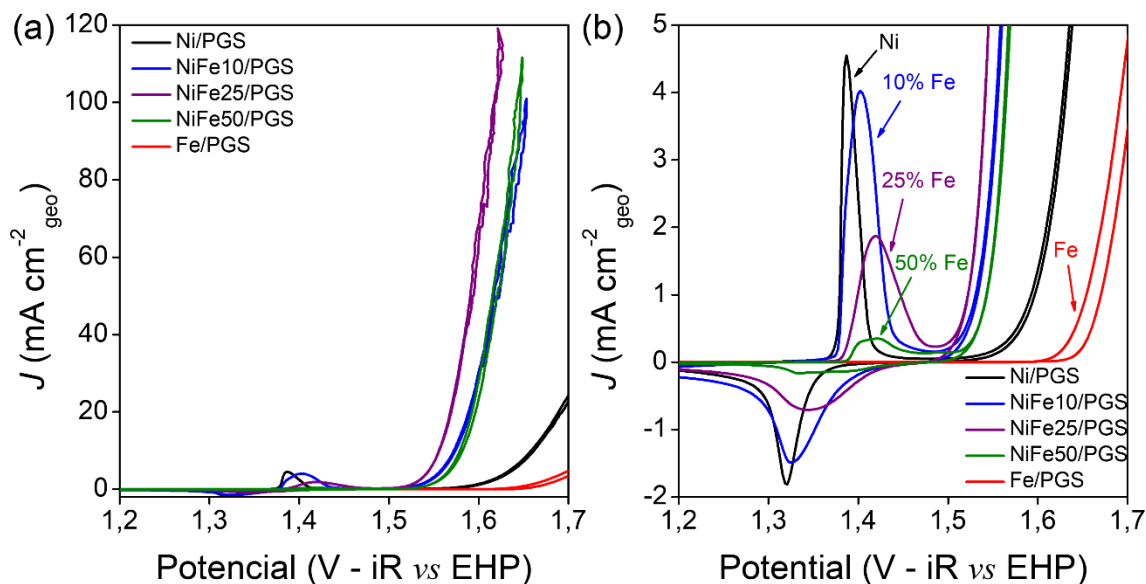


FIGURA 39 – (a) Gráfico das curvas de densidade de corrente (J) vs potencial (V) para a série de eletrocatalisadores NiFe eletrodepositado sobre PGS, medidos a uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} em solução de NaOH 1 mol L^{-1} ; (b) Aproximação na região dos picos de oxidação do Ni^{2+} a Ni^{3+} .

A amostra contendo somente o eletrocatalisador de Ni apresentou um potencial *onset* em $1,58 \text{ V vs. EHP}$ e uma densidade de corrente máxima de $41,64 \text{ mA cm}^{-2}$ ($1,74 \text{ V vs. EHP}$), enquanto que o potencial *onset* para a amostra contendo somente Fe foi de $1,63 \text{ V vs. EHP}$ e uma densidade de corrente máxima de $19,86 \text{ mA cm}^{-2}$ ($1,80 \text{ V vs. EHP}$). As amostras NiFe10/PGS, NiFe25/PGS e NiFe50/PGS deslocam o potencial *onset* para valores próximos a $1,50 \text{ V vs. EHP}$, e densidades de correntes superiores a 100 mA cm^{-2} em potenciais próximos à $1,74 \text{ V vs. EHP}$. Os valores de densidades de corrente máximas para as misturas de Ni e Fe estão na seguinte ordem decrescente: NiFe25 ($119,12 \text{ mA cm}^{-2}$) > NiFe50 ($111,63 \text{ mA cm}^{-2}$) > NiFe10 ($100,92 \text{ mA cm}^{-2}$). Esses valores encontrados estão em concordância com estudos encontrados na literatura (DONG et al., 2019a, 2019b).

Do mesmo modo que as amostras da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,3, 0,6$ e $0,9$), todas as amostras, exceto para a amostra contendo somente com Fe, foram

observados um pico, na região de aproximadamente 1,4 V *vs.* EHP, atribuído a etapa de oxidação dos sítios Ni²⁺ para Ni³⁺. Outro fator relevante é que os íons de Fe³⁺ se mantêm inalterados durante o processo de oxidação da água. Ao expandir a região dos picos das curvas de reações de oxidação da água (Figura 39b) pode ser observado claramente o par redox associado à Ni²⁺/Ni³⁺. Os picos anódicos podem ser descritos pelas etapas de oxidação de Ni(OH)₂ para NiOOH e os picos catódicos são referentes à transição de fase NiOOH para Ni(OH)₂ (CHEN et al., 2015).

É possível também observar um deslocamento para potenciais maiores e simultaneamente uma diminuição dos picos anódicos e catódicos ao aumentar a adição de íons ferro nas estruturas de hidróxidos duplos lamelares. Como abordado anteriormente na série LaNi_{1-x}Fe_xO₃ (x = 0, 0,3, 0,6 e 0,9), a adição de Fe³⁺ aumenta o potencial necessário para a transformação de fase Ni(OH)₂ para NiOOH (HU; WU, 2003; LU et al., 2014). Esse efeito também pode ser atribuído aos íons de Fe³⁺ diminuírem a afinidade entre as espécies de oxigênio com os sítios de Ni da superfície (DIONIGI; STRASSER, 2016; FRIEBEL et al., 2015).

Os valores de η para as amostras eletrodepositadas sobre PGS foram calculados a partir da equação 19 e os seus valores médios realizados em triplicatas encontram-se na Figura 40a. Com exceção da amostra contendo somente ferro, todas apresentaram resultados considerados bom e excelente, segundo o gráfico de mérito de Tahir (Figura 3). Os valores médios de η foram encontrados na ordem crescente de: NiFe25/PGS (332 mV), NiFe50/PGS (350 mV), NiFe10/PGS (352 mV), Ni/PGS (439 mV) e Fe/PGS (526 mV). Esses valores de η mostram novamente a possibilidade de utilizar estes eletrocatalisadores depositados eletroquimicamente sobre PGS.

A Figura 40b mostra as curvas de Tafel para os materiais eletrodepositados sobre PGS com melhores eficiências eletrocatalíticas. Pode ser observada a influência dos íons Fe³⁺ nos valores do coeficiente de Tafel. A amostra Ni/PGS possui uma inclinação de 55 mV dec⁻¹ e com o aumento da quantidade de ferro, esse valor decai para 33 mV dec⁻¹, valor próximo ao encontrado na literatura (LI, C., et al., 2019). A amostra que apresentou os melhores resultados para a atividade em reações de oxidação da água foi a amostra NiFe25/PGS.

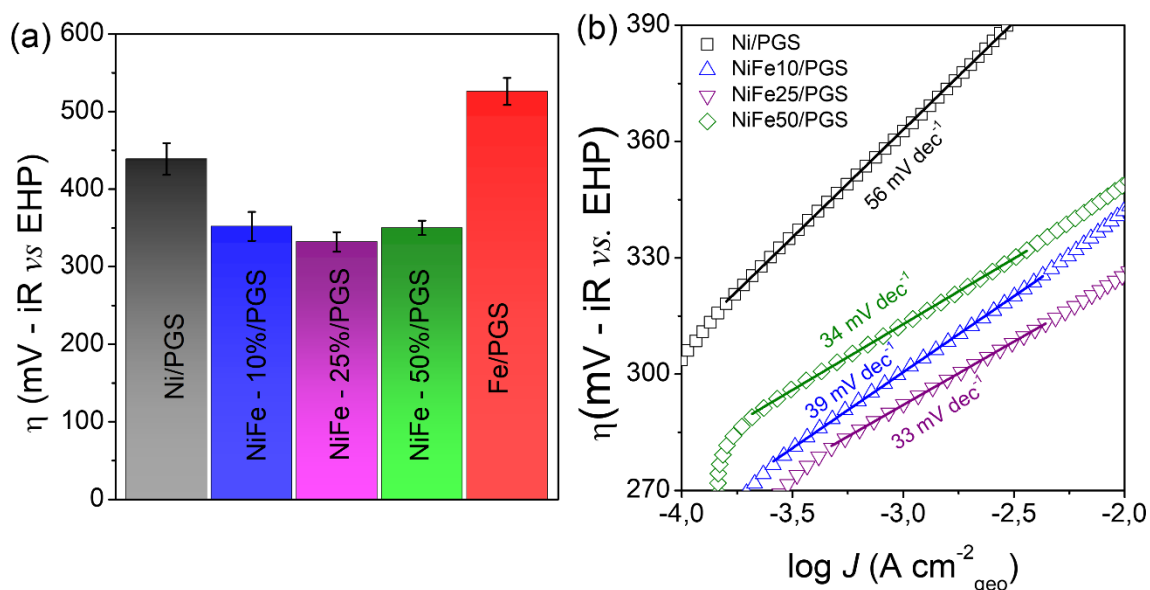


FIGURA 40 - (a) Gráfico de barra dos valores médios de sobrepotencial para os diferentes eletrocatalisadores depositados em PGS eletroquimicamente; (b) Gráfico do sobrepotencial (η) vs logarítmico da densidade de corrente ($\log J$): coeficiente de Tafel.

As curvas de Nyquist dos eletrocatalisadores depositados eletroquimicamente sobre PGS são mostrados na Figura 41. As medidas foram realizadas a 1,5 V vs. EHP, que é o potencial *onset* encontrado nas curvas de RDO. É importante observar que a adição de íons ferro influencia na resistência à transferência de carga dos eletrocatalisadores. A amostra NiFe25/PGS apresentou o menor semicírculo, ou seja, é a amostra com o menor valor de resistência à transferência de carga. Esses dados corroboram com os resultados anteriores, na qual a amostra com 25% de ferro tem a melhor atividade para a reação de oxidação da água.

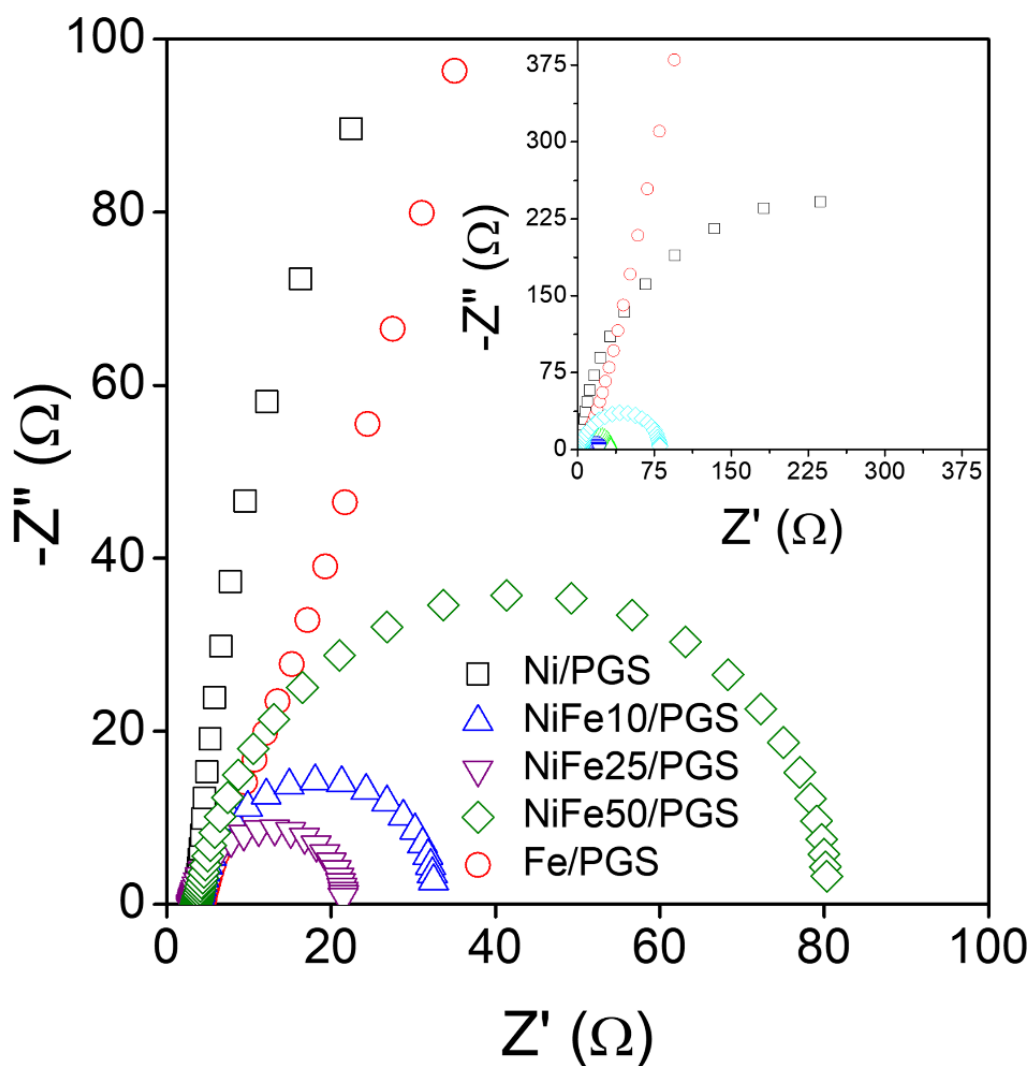


FIGURA 41 - Medidas de EIE (curvas de Nyquist) adquiridas na faixa de frequência de 10^{-2} a 10^5 Hz usando 10 mV de amplitude e um potencial de 1,5 V vs. EHP para os electrocatalisadores depositados eletroquimicamente sobre PGS.

Partindo da amostra com melhor eficiência para a RDO, foi realizado a análise morfológica do crescimento desse material. A Figura 42a mostra a imagem de MEV em menor ampliação para a amostra NiFe25/PGS, onde é possível observar a distribuição homogênea da eletrodeposição da fase NiFe25 sobre a superfície do PGS. Ao ser feito maior ampliação (Figura 42b), pode ser evidenciado a morfologia de nanoplacas mesoporosas crescidas verticalmente no substrato PGS. Essa morfologia já foi reportada anteriormente no estudo de LU et al. (2014).

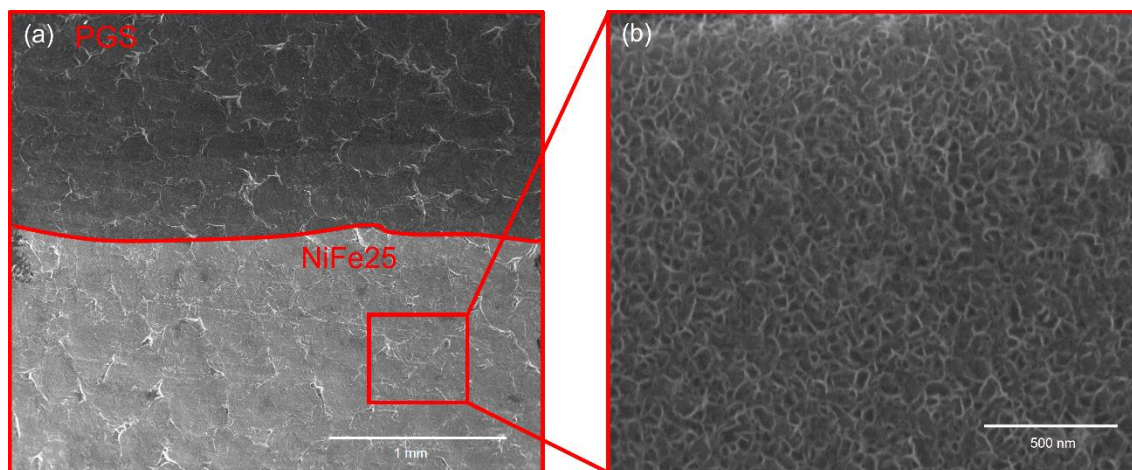


FIGURA 42 – Imagens de MEV da amostra NiFe25 eletrodepositada sobre a superfície de PGS: (a) Baixa ampliação; (b) Alta ampliação.

O teste de estabilidade para amostra NiFe25/PGS foi realizado por cronoamperometria em um período de 10 h com um potencial aplicado de 1,56 V vs. EHP em eletrólito de NaOH 1 mol L⁻¹. A Figura 43 mostra o gráfico de estabilidade eletroquímica para a RDO da amostra NiFe25/PGS. Foi encontrado que a amostra apresenta uma boa estabilidade. Contudo, a atividade eletrocatalítica foi decaindo ao longo da medida de cronoamperometria, mas ainda permanece com boa atividade para reação de oxidação da hidroxila. No início esse material apresentava densidade de corrente de ~13 mA cm⁻² e decaiu para ~9 mA cm⁻² após 10 h de análise. Comparando-se com o gráfico de mérito de TAHIR et al. (2017), apresentado na Figura 3, mesmo com o decaimento da densidade de corrente durante o teste de estabilidade, a amostra NiFe25/PGS encontra-se na faixa de excelente catalisador para ser aplicado como dispositivo na RDO. Inserido na Figura 43 é mostrado a fotografia da geração de bolhas na superfície do eletrocatalisador durante a medida de estabilidade eletroquímica.

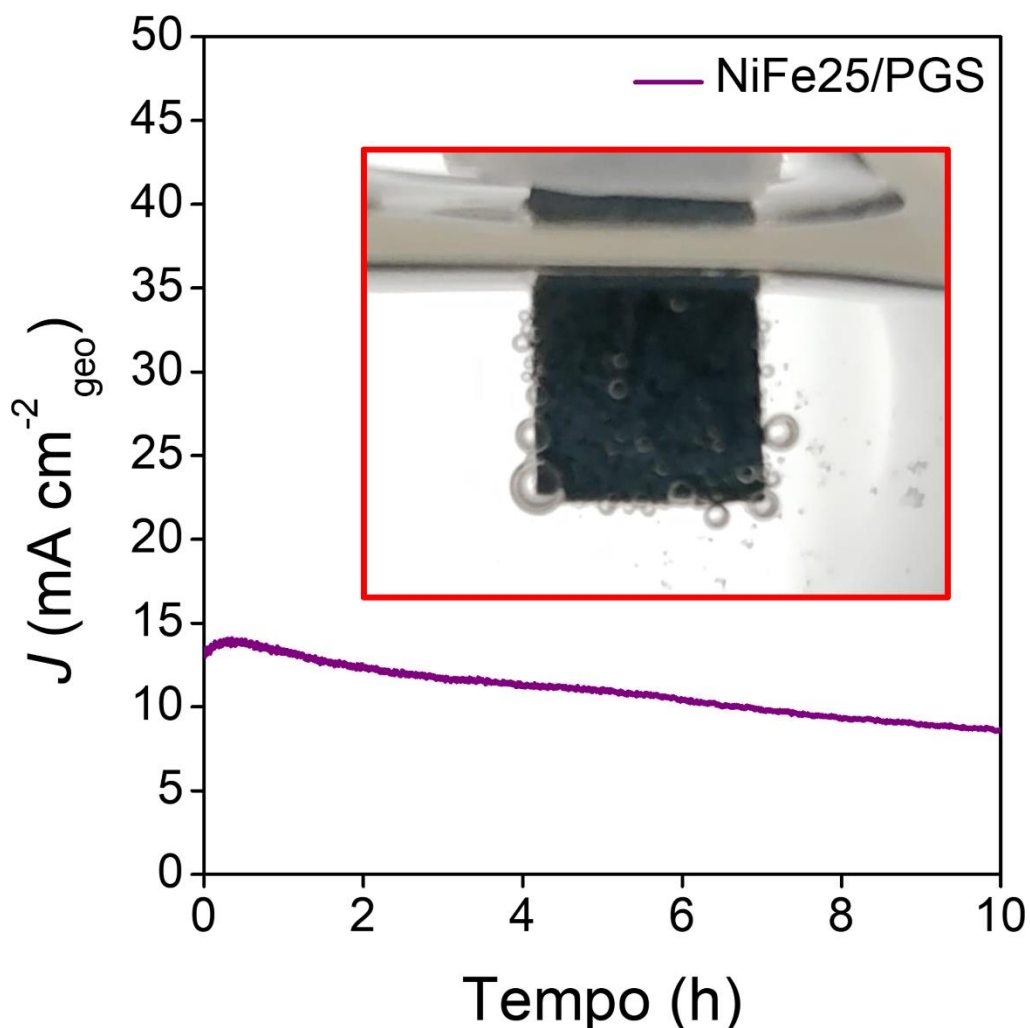


FIGURA 43 - Gráfico da curva de densidade de corrente (J) vs tempo (h) para o eletrocatalisador NiFe25/PGS aplicando um potencial de 1,57 V vs. EHP em solução de NaOH 1 mol L⁻¹. Inserido: Fotografia da geração de bolhas durante o teste de estabilidade.

Para mostrar a potencialidade do uso do substrato de PGS, foi realizada a comparação da eletrodeposição do material com maior atividade eletrocatalítica (NiFe25) em diferentes substratos. A Figura 44 mostra as curvas para as reações de oxidação da hidroxila para o catalisador NiFe25 eletrodepositado sobre os substratos de PGS, CV e FTO (óxido de estanho dopado com flúor). Do mesmo modo que o observado para as amostras da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, a amostra eletrodepositada sobre PGS apresentou uma melhor resposta para a RDO em comparação ao mesmo material eletrodepositado sobre CV e FTO. É notório a melhora na atividade em termos de potencial *onset* e nos valores de η . Na densidade de corrente em 10 mA

cm^{-2} foram encontradas na ordem decrescente os seguintes valores de η : NiFe25/FTO (380 mV) > NiFe25/CV (350 mV) > NiFe25/PGS (320 mV). Esses resultados reforçam a potencialidade do substrato de PGS, tanto pelo método de deposição por *drop-casting* quanto por eletrodeposição, uma vez que o substrato se mostrou superior em atividade para reações de oxidação em comparação a outros comumente utilizados.

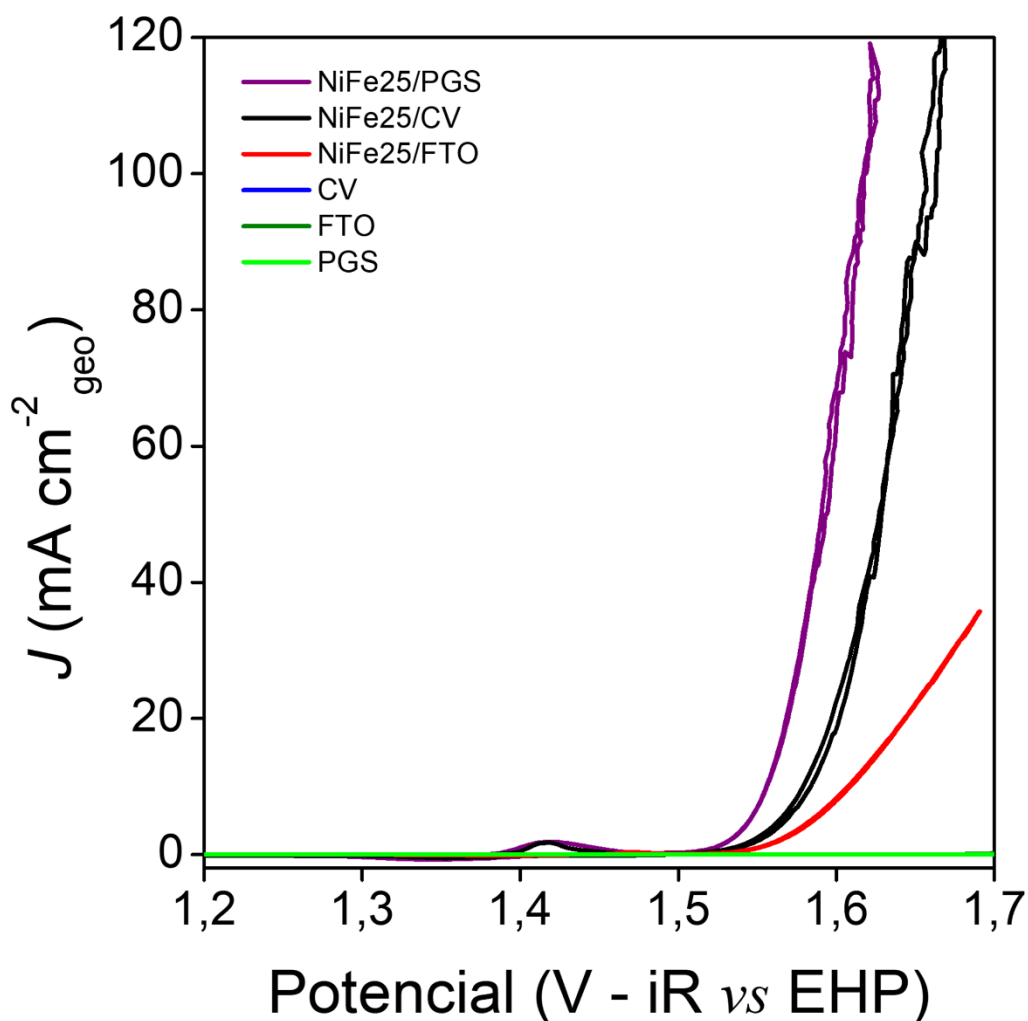


FIGURA 44 - Gráfico das curvas de densidade de corrente (J) vs potencial (V) para o eletrocatalisador NiFe25 eletrodepositado sobre PGS, CV e FTO, medidos a uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} em solução de NaOH 1 mol L^{-1} .

GONÇALVES (2016) reportou que a oxidação da superfície do PGS em ácido sulfúrico (H_2SO_4) melhorava a atividade eletrocatalítica das amostras $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OOH}$. Assim, foi realizada a oxidação da superfície do PGS e foi feito a comparação entre o PGS oxidado e o PGS sem oxidação na ausência de um

eletrocatalisador. Em uma folha de PGS imersa em uma solução de H_2SO_4 3 mol L^{-1} , foi realizada uma voltametria cíclica na faixa de potencial de 1,2 a 2,2 V *vs.* EHP (Figura 45a). Foi possível observar 3 (três) picos nos potenciais de 1,95, 2,05 e 2,1 V *vs.* EHP, que foram atribuídos aos estágios III, II e I do grafite bissulfato, respectivamente (LESHIN et al., 2004). Nesses estágios ocorrem uma intercalação dos grupos HSO_4^- e moléculas H_2SO_4 dentro das camadas internas do grafite durante a etapa de oxidação (CAO et al., 2017). A etapa de oxidação pode ser observada pela mudança na coloração do grafite para um tom mais azulado (Figuras 45b-c).

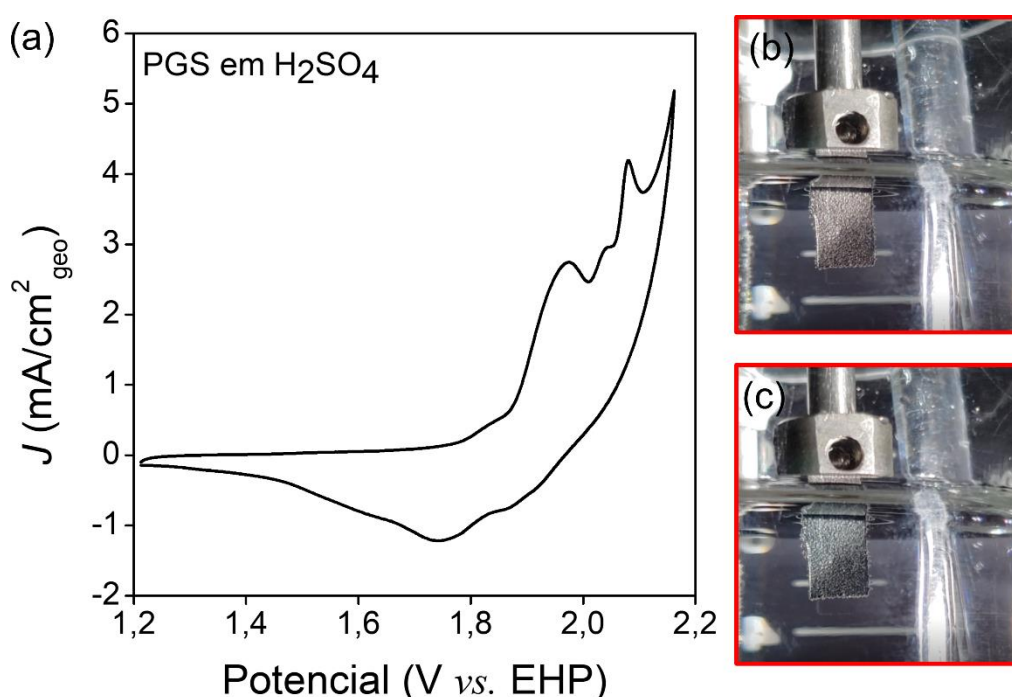


Figura 45 - (a) Curva de VC da oxidação do PGS imerso em eletrólito de H_2SO_4 3 mol L^{-1} com velocidade de 20 mV s^{-1} ; (b) Imagem do PGS antes dos picos de oxidação; (c) Imagem do PGS após os picos de oxidação.

Foi feita a cronoamperometria aplicando o potencial 2,1 V *vs.* EHP em curto período de tempo (25 s) para obter o grafite oxidado. Não foi realizado tempos maiores, pois a aplicação do mesmo potencial por muito tempo leva ao início de uma exfoliação eletroquímica no grafite separando as folhas do substrato. O teste para a atividade da RDO foi realizada por VVL e pode ser observada na Figura 46. É interessante notar que mesmo na ausência de um eletrocatalisador, a simples

oxidação da superfície do PGS melhora a atividade eletrocatalítica para a reação de oxidação da hidroxila em comparação ao PGS não oxidado.

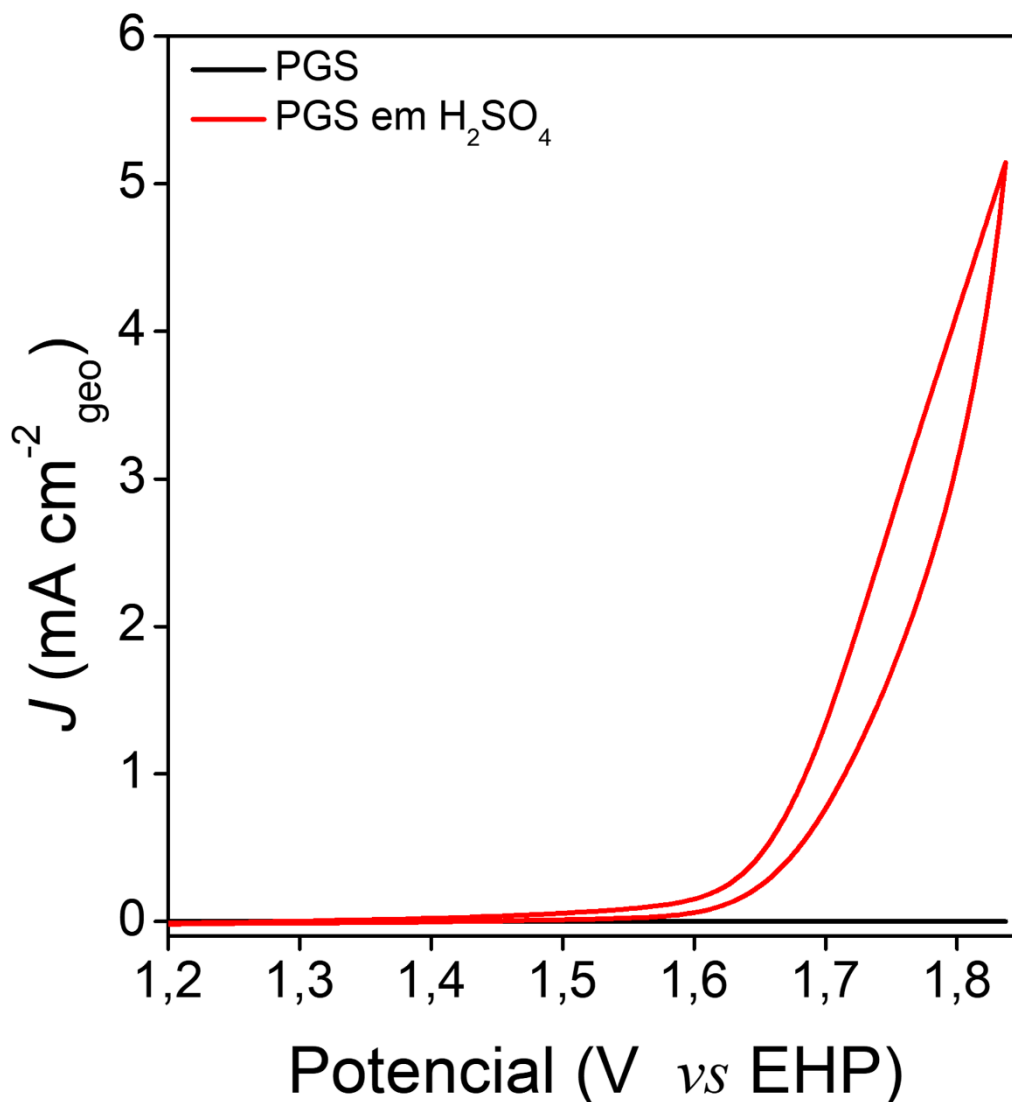


Figura 46 - Gráfico das curvas de densidade de corrente (J) vs potencial (V) para o PGS oxidado e não oxidado sem eletrocatalisador, medidos a uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} em solução de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$.

A hipótese para esse processo é que a etapa de oxidação faz com que a superfície do PGS se torne mais hidrofílica, o que pode facilitar a adsorção das moléculas de água na interface PGS/eletrólito, facilitando o transporte de carga e, conseqüentemente, aumentando a cinética de oxidação e, assim, melhorando a atividade para a RDO. Esses resultados podem ser comparados com o trabalho de

LU et al. (2015), no qual eles estudam nanotubos de carbono em multicamadas para a RDO. Eles encontraram uma elevada atividade para a RDO quando oxidam a superfície dos nanotubos de carbono, e atribuíram esse efeito aos grupos cetônicos (C=O) encontrados na superfície após a oxidação. Esses grupos cetônicos alteram a distribuição eletrônica ao redor do carbono e facilitam a adsorção dos intermediários encontrados nas etapas de oxidação da água.

6. Conclusões e perspectivas

As amostras $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,3, 0,6$ e $0,9$) depositadas por *drop-casting* sobre PGS apresentam resultados promissores como eletrodos direcionados para a RDO.

Os padrões de DRX dos pós calcinados a $900\text{ }^\circ\text{C}$ mostraram que a adição de Fe^{3+} foi responsável por uma transição estrutural, da fase romboédrica referente ao LaNiO_3 para $x = 0$ e $0,3$ para uma fase ortorrômbica referente à LaFeO_3 para $x = 0,6$ e $0,9$. Os refinamentos de Rietveld revelaram variações nos parâmetros de rede e mostram a existência de uma pequena quantidade de fases secundárias (NiO , LaNiO_3 e/ou La_2NiO_4) nas composições $x = 0$ a $x = 0,6$.

Através das técnicas de MEV e TEM foi possível observar que a substituição de Ni^{3+} por Fe^{3+} na estrutura cristalina favoreceu a mudança na morfologia das partículas de cubos irregulares para morfologias mais esféricas.

Em relação aos filmes da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,3, 0,6$ e $0,9$) depositados por *drop-casting* sobre o substrato de PGS, foi observado que a quantidade de adição de íons Fe^{3+} influenciou no desempenho eletrocatalítico desses materiais com relação às reações de oxidação da hidroxila, sendo os melhores resultados encontrados para a amostra $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ ($\eta = 439\text{ mV}$ à 10 mA cm^{-2} e coeficiente de Tafel de 52 mV dec^{-1}), uma vez que em relação aos outros eletrocatalisadores da série, apresentou menor resistência à transferência de carga e uma boa estabilidade durante a RDO.

Definitivamente, a maior atividade eletrocatalítica para as amostras eletrodepositadas sobre a superfície do PGS foi a estrutura contendo 25% de íons Fe^{3+} ($\text{NiFe}25/\text{PGS}$). Essa amostra apresentou excelentes resultados, com densidade de corrente de $119,12\text{ mA cm}^{-2}$ em aproximadamente $1,6\text{ V vs. EHP}$ e uma média de valores de η de 332 mV . Essa amostra também apresentou a menor resistência de transferência de carga entre os eletrocatalisadores obtidos por eletrodeposição. Através de imagens de MEV foi encontrado uma morfologia de nanoplacas mesoporosas crescidas verticalmente no substrato PGS para a fase $\text{NiFe}25/\text{PGS}$. Foi encontrada uma boa estabilidade eletroquímica durante um período de 10 h .

Comparando-se diferentes substratos, a eletrodeposição de NiFe25 sobre PGS ($\eta = 320 \text{ mV à } 10 \text{ mA cm}^{-2}$) se mostrou mais eficiente eletrocataliticamente para as reações de oxidação da hidroxila em relação aos substratos de CV ($\eta = 350 \text{ mV à } 10 \text{ mA cm}^{-2}$) e FTO ($\eta = 380 \text{ mV à } 10 \text{ mA cm}^{-2}$).

Em relação às diferentes estruturas depositadas sobre PGS, foi evidenciado que a amostra $\text{LaNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ (perovskita) apresenta melhor estabilidade eletroquímica em comparação com a amostra NiFe25 (hidróxido duplo lamelar). Contudo, as estruturas do tipo hidróxido duplos lamelares apresentaram significativa redução no sobrepotencial necessário para oxidação da hidroxila em relação as estruturas perovskitas. Isso mostra a importância em estudar diferentes sistemas e eletrocatalisadores para a RDO, uma vez que procura-se um equilíbrio entre atividade catalítica e estabilidade química. Ambos materiais estudados no presente trabalho mostraram-se interessantes para serem aplicados em dispositivos para produção de oxigênio.

Como perspectivas futuras, pretende-se entender a relação estabilidade e atividade entre as estruturas perovskitas e os hidróxidos duplos lamelares, através de técnicas espectroscópicas de absorção de raios X como XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) e EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*).

7. Revisão bibliográfica

ADOLPHSEN, J. Q. SUDIREDDY, B. R. GIL, V. CHATZICHRISTODOULOU, C. "oxygen evolution activity and chemical stability of Ni and Fe based perovskites in alkaline media". *Journal of The Electrochemical Society*, 165 (10):F827, 2018.

ALVES, E. MARTINS, H. P. DOMENECH, S. ABBATE, M. "band structure and cluster model calculations of LaNiO₃ compared to photoemission, O 1s X-ray absorption, and optical absorption spectra". *Phys. Lett. A*, 383 (24):2952, 2019.

BALL, M. WIETSCHEL, M. "the future of hydrogen – opportunities and challenges". *Int. J. Hydrogen Energ.*, 34 (2):615, 2009.

BIN ADNAN, M. A. ARIFIN, K. MINGGU, L. J. KASSIM, M. B. "titanate-based perovskites for photochemical and photoelectrochemical water splitting applications: a review". *Int. J. Hydrogen Energ.*, 43 (52):23209, 2018.

BOCKRIS, J. O.; OTAGAWA, T. "the electrocatalysis of oxygen evolution on perovskites". *J. Electrochem. Soc.*, 131 (2):290, 1984.

CAO, J. HE, P. MOHAMMED, M. A. ZHAO, X. YOUNG, R. J. DERBY, B. KINLOCH, I. A. DRYFE, R. A.W. "two-step electrochemical intercalation and oxidation of graphite for the mass production of graphene oxide". *J. Am. Chem. Soc.*, 139 (48):17446, 2017.

CATALAN, G. "progress in perovskite nickelate research". *Phase Transit.*, 81, (7–8): 729, 2008.

CHAKTHRANONT, P. KIBSGAARD, J. GALLO, A. PARK, J. MITANI, M. SOKARAS, D. KROLL, T. SINCLAIR, R. MOGENSEN, M. B. JARAMILLO, T. F. "effects of gold substrates on the intrinsic and extrinsic activity of high-loading nickel-based oxyhydroxide oxygen evolution catalysts". *ACS Catal.*, 7(8):5399, 2017.

CHEN, H. Y. JIN, M. X. ZHANG, L. WANG, A. J. YUAN, J. ZHANG, Q. L. FENG, J. J. "one-pot aqueous synthesis of two-dimensional porous bimetallic PtPd alloyed nanosheets as highly active and durable electrocatalyst for boosting oxygen reduction and hydrogen evolution". *J. Colloid. Interf. Sci.*, **543**:1, 2019a.

CHEN, R. HUNG, S. F. ZHOU, D. GAO, J. YANG, C. TAO, H. YANG, H. B. ZHANG, L. ZHANG, L. XIONG, Q. CHEN, H. M. LIU, B. "layered structure causes bulk NiFe

layered double hydroxide unstable in alkaline oxygen evolution reaction". *Adv. Mater.*, 31 (41):1, 2019b.

CHEN, S. DUAN, J. BIAN, P. TANG, Y. ZHENG, R. QIAO, S. Z. "three-dimensional smart catalyst electrode for oxygen evolution reaction". *Adv. Energy Mater.*, 5 (18):1, 2015.

CHEN, X. ZHANG, Y. XIE, B. HUANG, K. WANG, Z. YU, P. "thickness-dependence of growth rate, dielectric response, and capacitance properties in $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3/\text{LaNiO}_3$ hetero-structure thin films for film capacitor applications". *Thin Solid Films*, **685**:269, 2019c.

CHIBA, R.; YOSHIMURA, F.; SAKURAI, Y. "an investigation of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ as a cathode material for solid oxide fuel cells". *Solid State Ionics*, 124 (3):281, 1999.

CHRZAN, A. OVTAR, S. JASINSKI, P. CHEN, M. HAUCH, A. "high performance $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ($x = 0.4$ to 0.7) infiltrated oxygen electrodes for reversible solid oxide cells". *J. Power Sources*, **353**:67, 2017.

COSTA, A. JORGE, M. E. M. CARVALHO, M. D. GOMES, A. DA SILVA PEREIRA, M. I. " $\text{LaNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.10, 0.30$) coated electrodes for oxygen evolution in alkaline medium". *J. Solid State Electr.*, 17(8):2311, 2013.

DA SILVA, L. M. DE FARIA, L. A. BOODTS, J. F. C. "determination of the morphology factor of oxide layers". *Electrochim. Acta*, 47(3):395, 2001.

DE MIRANDA, P. E. V. "Hydrogen Energy: Sustainable and Perennial" IN: *Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies*. ELSEVIER (Eds.), Academic Press, 2019, p. 1-38.

DHARMADHIKARI, D. V.; ATHAWALE, A. A. "elucidation of reaction mechanism involved in the formation of LaNiO_3 from XRD and TG analysis". *AIP Conf Proc.* **1536**: 1017–1018, 2013.

DINCER, I. ACAR, C. "a review on clean energy solutions for better sustainability". *Int. J. Energy Res.*, 39(5):585, 2015.

DIONIGI, F. STRASSER, P. NiFe-based (oxy)hydroxide catalysts for oxygen evolution reaction in non-acidic electrolytes. *Adv. Energy Mater.*, 6(23):1600621, 2016.

DONG, Y. KOMARNENI, S. ZHANG, F. WANG, N. TERRONES, M. HU, W. HUANG, W. "“structural instability” induced high-performance NiFe layered double hydroxides as oxygen evolution reaction catalysts for ph-near-neutral borate electrolyte: the role of intercalates. *Appl. Catal. B*, **263**:118343, 2019a.

DONG, Y. Y. MA, D. D. WU, X. T. ZHU, Q. L. "electron-withdrawing anion intercalation and surface sulfurization of NiFe-layered double hydroxide nanoflowers enabling superior oxygen evolution performance". *Inorg. Chem. Front.*, 7 (1):270, 2019b.

DU, Z. YANG, P. WANG, L. LU, Y. GOODENOUGH, J. B. ZHANG, J. ZHANG, D. "electrocatalytic performances of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ perovskite oxides as bi-functional catalysts for lithium air batteries". *J. Power Sources*, **265**:91, 2014.

EGELUND, S. CASPERSEN, M. NIKIFOROV, A. MØLLER, P. "manufacturing of a LaNiO_3 composite electrode for oxygen evolution in commercial alkaline water electrolysis". *Int. J. Hydrogen Energ.*, 41(24):10152, 2016.

ESLAMIAN, M. SOLTANI-KORDSHULI, F. "development of multiple-droplet drop-casting method for the fabrication of coatings and thin solid films". *J. Coat. Technol. Res.*, 15(2):271, 2018.

FALCON, H. GOETA, A. E. PUNTE, G. CARBONIO, R. E. "crystal Structure Refinement and stability of $\text{LaFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$ solid solutions". *J. Solid State Chem.*, **133**:379, 1997.

FINGER, L. W. COX, D. E. JEPHCOAT, A. P. "a correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence". *J. Appl. Crystallogr.*, 27(6):892, 1994.

FORSLUND, R. P. HARDIN, W. G. RONG, X. ABAKUMOV, A. M. FILIMONOV, D. ALEXANDER, C. T. MEFFORRD, J. T. LYER, H. KOLPAK, A. M. JOHNSTON, K. P. STEVENSON, K. J. "exceptional electrocatalytic oxygen evolution via tunable charge transfer interactions in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ Ruddlesden-Popper oxides". *Nat. Commun.*, **9**: 3150, 2018.

FRIEBEL, D. LOUIE, M. W. BAJDICH, M. SANWALD, K. E. CAI, Y. WISE, A. M. CHENG, M.-J. SOKARAS, D. WENG, T.-C. ALONSO-MORI, R. DAVIS, R. C. BARGAR, J. R. NØRSKOV, J. K. NILSSON, A. BELL, A. T. "identification of highly active Fe sites in $(\text{Ni,Fe})\text{OOH}$ for electrocatalytic water splitting". *J. Am. Chem. Soc.*, 137 (3):1305, 2015.

GALAL, A. ATTA, N. F. ALI, S. M. "optimization of the synthesis conditions for LaNiO_3 catalyst by microwave assisted citrate method for hydrogen production". *Appl. Catal. A-Gen.*, **409–410**:202, 2011.

GAN, X. LV, R. WANG, X. ZHANG, Z. FUJISAWA, K. LEI, Y. HUANG, Z. H. TERRONES, M. KANG, F. "pyrolytic carbon supported alloying metal dichalcogenides as free-standing electrodes for efficient hydrogen evolution". *Carbon*, **132**:512, 2018.

GARCÍA-MUÑOZ, J. L. RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. LACORRE, P. TORRANCE, J. B. "neutron-diffraction study of RNiO_3 (R=La, Pr, Nd, Sm): electronically induced structural changes across the metal-insulator transition". *Phys. Rev. B*, 46 (8):4414, 1992.

GONÇALVES, R. H. *Deposição de Nanocristais Coloidais: da Síntese à Aplicação na Fotoeletroquímica da Oxidação da Água*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2016. Tese de Doutorado. 101 p.

GONG, M. LI, Y. WANG, H. LIANG, Y. WU, J. Z. ZHOU, J. WANG, J. REGIER, T. WEI, F. DAI, H. "an advanced Ni-Fe layered double hydroxide electrocatalyst for water oxidation". *J. Am. Chem. Soc.* **135**:8452–8455, 2013.

GONG, M. DAI, H. "a mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts". *Nano Res.* 8:23, 2015.

GOZZO, C. B. SOARES, M. R.S. SCZANCOSKI, J. C. NOGUEIRA, I. C. LEITE, E. R. "investigation of the electrocatalytic performance for oxygen evolution reaction of Fe-doped lanthanum nickelate deposited on pyrolytic graphite sheets". *Int. J. Hydrogen Energ.* 44 (39):21659–21672, 2019.

GRABOWSKA, E. "selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties—a review". *Appl. Catal. B*, **186**:97, 2016.

GUO, D. SHIBUYA, R. AKIBA, C. SAJI, S. KONDO, T. NAKAMURA, J. "active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts". *Science*, **351**:361, 2016.

GUO, F. WU, Y. CHEN, H. LIU, Y. YANG, L. AI, X. ZOU, X. "high-performance oxygen evolution electrocatalysis by boronized metal sheets with self-functionalized surfaces". *Energy Environ. Sci.*, 12 (2):684, 2019.

HAN, G.-Q. LIU, Y.-R. HU, W.-H. DONG, B. LI, X. SHANG, X. CHAI, Y.-M. LIU, Y.-Q. LIU, C.-G. "crystallographic Structure and Morphology Transformation of MnO₂ Nanorods as efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction". J. Electrochem. Soc., 163 (2):H67, 2015.

HU, C. C. WU, Y. R. "bipolar performance of the electroplated iron-nickel deposits for water electrolysis". Mater. Chem. Phys., 82 (3):588, 2003.

HUANG, L. ZHANG, F. WANG, N. CHEN, R. HSU, A. T. "nickel-based perovskite catalysts with iron-doping via self-combustion for hydrogen production in auto-thermal reforming of Ethanol". Int. J. Hydrogen Energ. **37**:1272, 2012.

ImageJ 1.52a. Disponível em: <<https://imagej.nih.gov/ij/>>. Acessado em: 17 jan. 2020.

KANHERE, P. CHEN, Z. "a review on visible light active perovskite-based photocatalysts". Molecules, 19 (12):19995, 2014.

KIM, B.-J. Fabbri, E. Abbott, D. F. Cheng, X. Clark, A. H. Nachtegaal, M. Borlaf, M. Castelli, I. E. Graule, T. Schmidt, T. J. "functional role of Fe-doping in Co-based perovskite oxide catalysts for oxygen evolution reaction". J. Am. Chem. Soc., 141 (13):5231, 2019.

KUO, D. H. CHOU, C. Y. KUO, Y. K. "phase stabilization of a LaNiO₃ perovskite and the electric resistivity of its A/B-site substituted, Ni-deficient La(Ni_{0.6}Fe_{0.3})O₃ modifiers". Int. J. Appl. Ceram. Technol., 7 (2):217, 2010.

LARSON, A. C. VON DREELE, R. B. General Structure Analysis System (GSAS) Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 2004.

LEE, Y. SUNTIVICH, J. MAY, K. J. PERRY, E. E. SHAO-HORN, Y. "synthesis and activities of rutile IrO₂ and RuO₂ nanoparticles for oxygen evolution in acid and alkaline solutions". J. Phys. Chem. Lett., **3**:399, 2012.

LESHIN, V. S. SOROKINA, N. E. AVDEEV, V. V. "electrochemical synthesis and thermal properties of graphite bisulfate". Inorg. Mater., 40 (6):649, 2004.

LI, A. GE, C. LÜ, P. MING, N. "preparation of perovskite conductive LaNiO₃ films by metalorganic decomposition". Appl. Phys. Lett., **68**:1347, 1996.

LI, C. CHEN, J. WU, Y. CAO, W. SANG, S. WU, Q. LIU, H. LIU, K. "enhanced oxygen evolution reaction activity of NiFe layered double hydroxide on nickel foam-reduced

- graphene oxide interfaces". *Int. J. Hydrogen Energ.*, 44 (5): 2656, 2019a.
- LI, P. TIAN, C. YANG, W. ZHAO, W. LÜ, Z. "LaNiO₃ modified with Ag nanoparticles as an efficient bifunctional electrocatalyst for rechargeable zinc–air batteries". *Front. Mater. Sci.*, 13 (3):277, 2019b.
- LI, R. XU, J. PAN, Q. BA, J. TANG, T. LUO, W. "one-step synthesis of NiFe layered double hydroxide nanosheet array/N-doped graphite foam electrodes for oxygen evolution reactions". *ChemistryOpen*, **8**:1027, 2019c.
- LI, Z. LI, J.-G. AO, X. SUN, H. WANG, H. YUEN, M.-F. WANG, C. "conductive metal–organic frameworks endow high-efficient oxygen evolution of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ perovskite oxide nanofibers". *Electrochim. Acta*, **334**:135638, 2020.
- LIU, J. JIA, E. WANG, L. STOERZINGER, K. A. ZHOU, H. TANG, C. S. YIN, X. HE, X. BOUSQUET, E. BOWDEN, M. E. WEE, A. T. S. CHAMBERS, S. A. DU, Y. "tuning the electronic structure of LaNiO₃ through alloying with strontium to enhance oxygen evolution activity". *Adv Sci.*, 6 (19):1901073, 2019.
- LIU, X. DU, G. ZHU, J. ZENG, Z. ZHU, X. "NiO/LaNiO₃ film electrode with binder-free for high performance supercapacitor". *Appl. Surf. Sci.* **384**:92, 2016.
- LU, S. LIAN, J. ZHANG, F. JIANG, W. HU, Q. LI, D. ZHANG, B. "Fe₄₀Co₄₀Se₂₀ glassy films supported on carbon fiber paper as electrocatalysts in the oxygen evolution reaction". *J. Electrochem. Soc.*, 166 (10):F620, 2019.
- LU, X. YIM, W. L. SURYANTO, B. H. R. ZHAO, C. "Electrocatalytic oxygen evolution at surface-oxidized multiwall carbon nanotubes". *J. Am. Chem. Soc.*, **137**:2901, 2015.
- LU, Z. XU, W. ZHU, W. YANG, Q. LEI, X. LIU, J. LI, Y. SUN, X. DUAN, X. "three-dimensional NiFe layered double hydroxide film for high-efficiency oxygen evolution reaction". *Chem. Commun.* **50**:6479, 2014.
- LUO, Y. WANG, X. QIAN, Q. CHEN, Q. "studies on B sites in Fe-doped LaNiO₃ perovskite for SCR of NO_x with H₂". *Int. J. Hydrogen Energ.*, **39**:15836, 2014.
- MA, H. WANG, B. "a bifunctional electrocatalyst α -MnO₂-LaNiO₃/carbon nanotube composite for rechargeable zinc-air batteries". *RSC Adv.*, 4 (86):46084, 2014.
- MA, Z. ZHANG, Y. LIU, S. XU, W. WU, L. HSIEH, Y. LIU, P. ZHU, Y. SASAKI, K. RENNER, J. N. AYERS, K. E. ADZIC, R. R. WANG, J. X. "reaction mechanism for

oxygen evolution on RuO₂, IrO₂, and RuO₂@IrO₂ core-shell nanocatalysts". J. Electroanal. Chem., **819**:296, 2018.

MANORATNE, C. H. ROSA, S. R. D. KOTTEGODA, I. R. M. "XRD-HTA, UV Visible, FTIR and SEM interpretation of reduced graphene oxide synthesized from high purity vein graphite". Mat. Sci. Res. India, **14**:19, 2017.

MANZANO-AGUGLIARO, F. ALCAYDE, A. MONTOYA, F. G. ZAPATA-SIERRA, A. GIL, C. "scientific production of renewable energies worldwide: an overview". Renew. Sust. Energ. Rev., **18**:134, 2013.

MARUTHAPANDIAN, V. MATHANKUMAR, M. SARASWATHY, V. SUBRAMANIAN, B. MURALIDHARAN, S. "study of the oxygen evolution reaction catalytic behavior of Co_xNi_{1-x}Fe₂O₄ in alkaline medium". ACS Appl. Mater. Interfaces, **9**:13132, 2017.

MCBEAN, C. L. LIU, H. SCO, M. E. LI, L. WANG, L. BERNSTEIN, A. WONG, S. S. "generalizable, electroless, template-assisted synthesis and electrocatalytic mechanistic understanding of perovskite LaNiO₃ nanorods as viable , supportless oxygen evolution reaction catalysts in alkaline media". ACS Appl. Mater. Interfaces, **9**:24634, 2017.

MCCRORY, C. C. L. JUNG, S. PETERS, J. C. JARAMILLO, T. F. "benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction". J. Am. Chem. Soc., **135**:16977, 2013.

MICKEVICIUS, S. Grebinskij, S. Bondarenka, V. Vengalis, B. Sliuziene, K. Orłowski, B. A. Osinniy, V. Drube, W. "investigation of epitaxial LaNiO_{3-x} thin films by high-energy XPS". J. Alloys Compd., **423**:107, 2006.

MIDILLI, A. DINCER, I. AY, M. "green energy strategies for sustainable development". Energy Policy, **34**:3623, 2006.

MISHRA, G.; DASH, B.; PANDEY, S. "layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials". Appl. Clay Sci. **153**:172–186, 2018.

MIYAKE, S. FUJIHARA, S. KIMURA, T. "characteristics of oriented LaNiO₃ thin films fabricated by the sol-gel method". J. Eur. Ceram. Soc., **21**:1525, 2001.

MOULDER, J. F. STICKLE, W. F. SOBOL, P. E. BOMBEN, K. D. Handbook of X-Ray

Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS. Physical Electronics Division, Ed. Perkin-Elmer Corporation, 1992.

MUNONDE, T. S.; ZHENG, H.; NOMNGONGO, P. N. "ultrasonic exfoliation of NiFe LDH/CB nanosheets for enhanced oxygen evolution catalysis". *Ultrason. Sonochem.* **59**:104716, 2019.

NAKAMURA, S. Miyafuji, D. Toda, R. Matsui, T. Fukuyama, H. "characterization of pyrolytic graphite sheet: a new type of adsorption substrate for studies of superfluid thin films". *J. Low Temp. Phys.*, **192**:330, 2018.

NEUMANN, A.; WALTER, D. "the thermal transformation from lanthanum hydroxide to lanthanum hydroxide oxide". *Thermochim. Acta* **445**:200–204, 2006.

NG, K. L. MALIK, M. AZIMI, G. "a new generation of rechargeable aluminum ion battery technology". *ECS Trans.*, 85 (13):99, 2018.

NIWA, E. UEMATSU, C. MIYASHITA, E. OHZEKI, T. HASHIMOTO, T. "conductivity and sintering property of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ceramics prepared by Pechini method ☆". *Solid State Ionics*, **201**:87, 2011.

Panasonic - "PGS" Graphite Sheets. Disponível em: <<https://na.industrial.panasonic.com/products/thermal-management/thermal-management/thermal-management-products/series/pgs-graphite-sheet-ssm/AYA0002?reset=1>>. Acesso em: 16 jan. 2020.

PENG, C. RAO, C. JI, Y. ZHANG, L. LIU, W. WANG, X. XU, X. WANG, Z. ZHANG, N. PENG, H. "double-shelled hollow LaNiO_3 nanocage as nanoreactors with remarkable catalytic performance: illustrating the special morphology and performance relationship". *Mol. Catal.*, **455**:57, 2018.

PENG, C. RAN, N. WAN, G. ZHAO, W. KUANG, Z. LU, Z. SUN, C. LIU, J. WANG, L. CHEN, H. "engineering active fe sites on nickel–iron layered double hydroxide through component segregation for oxygen evolution reaction". *ChemSusChem*, **13**:811–818, 2020.

PENG, Q. WANG, J. WEN, Y. W. SHAN, B. CHEN, R. "surface modification of LaFeO_3 by Co-Pi electrochemical deposition as an efficient photoanode under visible light". *RSC Adv.*, **6**:26192, 2016.

PETRIE, J. R. COOPER, V. R. FREELAND, J. W. MEYER, T. L. ZHANG, Z. LUTTERMAN, D. A. LEE, H. N. "enhanced bifunctional oxygen catalysis in strained LaNiO₃ Perovskites". *J. Am. Chem. Soc.*, **138**:2488, 2016.

RABELO-NETO, R. C. SALES, H. B. E. INOCÊNCIO, C. V. M. VARGA, E. OSZKO, A. ERDOHELYI, A. NORONHA, F. B. MATTOS, L. V. "CO₂ reforming of methane over supported LaNiO₃ perovskite-type oxides". *Appl. Catal. B*, **221**:349, 2018.

RIETVELD, H. M. "a profile refinement method for nuclear and magnetic structures". *J. Appl. Crystallogr.*, **2**:65, 1969.

ROSENBURG, F. IONESCU, E. NICOLOSO, N. RIEDEL, R. "high-temperature Raman spectroscopy of nano-crystalline carbon in silicon oxycarbide". *Materials*, **11** (93):1, 2018.

RUAN, J. ZHAO, W. WU, L. LI, X. ZHENG, X. YE, Q. XU, X. WANG, F. "new insights into graphite paper as electrocatalytic substrate for oxygen evolution reaction". *Appl. Surf. Sci.*, **396**:1146, 2017.

SAHASRABUDHE, A. DIXIT, H. MAJEE, R. BHATTACHARYYA, S. "value added transformation of ubiquitous substrates into highly efficient and flexible electrodes for water splitting". *Nat. Commun.*, **9**:2014, 2018.

SAPOUNTZI, F. M. GRACIA, J. M. WESTSTRATE, C. J. FREDRIKSSON, H. O. A. Niemantsverdriet, J. W. "electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas". *Prog. Energ. Combust. Sci.*, **58**:1, 2017.

SASI, B. GOPCHANDRAN, K. G. "nanostructured mesoporous nickel oxide thin films". *Nanotechnology*, **18**:115613, 2007.

SHAO, T. YOU, H. ZHAI, Z. LIU, T. LI, M. ZHANG, L. "hollow spherical LaNiO₃ supercapacitor electrode synthesized by a facile template-free method". *Mater. Lett.*, **201**:122, 2017.

SHI, Z. JAYATISSA, A. "perovskites-based solar cells: a review of recent progress, materials and processing methods". *Materials*, **11** (5):729, 2018.

SHIN, H. W. SON, J. Y. "resistive switching characteristics of graphene/NiO/highly ordered pyrolytic graphite resistive random access memory capacitors". *J. Alloys Compd.*, **772**:900, 2019.

- SINGH, R. N. "preparation and characterization of thin films of LaNiO_3 for anode application in alkaline water electrolysis". *J. Appl. Electrochem.*, **24**:149, 1994.
- SINGH, U. BANERJEE, A. MHAMANE, D. SURYAWANSHI, A. UPADHYAY, K. K. OGALE, S. "surfactant free gram scale synthesis of mesoporous $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -r-GO nanocomposite for high rate pseudocapacitor application". *RSC Adv.* **4**:39875–39883, 2014.
- SOARES, M. R. S. GONÇALVES, R. H. NOGUEIRA, I. C. BETTINI, J. CHIQUITO, A. J. LEITE, E. R. "understanding the fundamental electrical and photoelectrochemical behavior of a hematite photoanode". *Phys Chem Chem Phys*, **18**:21780, 2016.
- STOYCHEV, D. VALOV, I. STEFANOV, P. ATANASOVA, G. STOYCHEVA, M. MARINOVA, TS. "electrochemical growth of thin La_2O_3 films on oxide and metal surfaces". *Mater. Sci. Eng. C*, **23**:123, 2003.
- SUBBARAMAN, R. TRIPKOVIC, D. CHANG, K. C. STRMCNIK, D. PAULIKAS, A. P. HIRUNSI, P. CHAN, M. GREELEY, J. STAMENKOVIC, V. MARKOVIC, N. M. "trends in activity for the water electrolyser reactions on 3d $\text{M}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn})$ hydr(oxy)oxide catalysts". *Nat. Mater.* **11**:550–557, 2012.
- SUEN, N.-T. HUNG, S.-F. QUAN, Q. ZHANG, N. XU, Y.-J. CHEN, H. M. "electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives". *Chem. Soc. Rev.*, **46**:337, 2017.
- SUNTIVICH, J. MAY, K. J. GASTEIGER, H. A. GOODENOUGH, J. B. SHAO-HORN, Y. "a perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles". *Science*, **334**:1383, 2011.
- TAHIR, M. PAN, L. IDREES, F. ZHANG, X. WANG, L. ZOU, J.-J. LIN, Z. "electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: a comprehensive review". *Nano Energy*, **37**:136, 2017.
- TANAKA, H. MISONO, M. "advances in designing perovskite catalysts". *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **5**:381, 2001.
- THANH, T. D. CHUONG, N. D. BALAMURUGAN, J. VAN HIEN, H. KIM, N. H. LEE, J. H. H. "porous hollow-structured LaNiO_3 stabilized N,S-codoped graphene as an active electrocatalyst for oxygen reduction reaction". *Small*, **13**:1701884, 2017.

THOMPSON, P. COX, D. E. HASTINGS, J. B. "rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃". J. Appl. Crystallogr., **20**:79–83, 1987.

TOBY, B. H. "EXPGUI, a graphical user interface for GSAS". J. Appl. Crystallogr., v. **34**:210, 2001.

TROTOCHAUD, L. YOUNG, S. L. RANNEY, J. K. BOETTCHER, S. W. "Nickel – Iron oxyhydroxide oxygen-evolution electrocatalysts : the role of intentional and incidental iron incorporation". J. Am. Chem. Soc. **136**:6744, 2014.

TSENG, J.-Y. WU, T.-B. "dielectric enhancement in (001)-textured BaTiO₃/LaNiO₃ superlattice". Mater Chem Phys, **88**:433, 2004.

TULLER, H. L. Photoelectrochemical Hydrogen Production. Boston, MA: Springer US, 2012.

VARANDILI, S. B. BABAEI, A. ATAIE, A. "characterization of B site codoped LaFeO₃ nanoparticles prepared via co-precipitation route". Rare Metals, **37**:181, 2018.

WANG, H. WANG, J. PI, Y. SHAO, Q. TAN, Y. HUANG, X. "double perovskite LaFe_xNi_{1-x}O₃ nanorods enable efficient oxygen evolution electrocatalysis". Angew. Chem. Int. Ed., **58**:2316, 2019a.

WANG, M. ZHAO, T. DONG, X. LI, M. WANG, H. "effects of Ce substitution at the A-site of LaNi_{0.5}Fe_{0.5}O₃ perovskite on the enhanced catalytic activity for dry reforming of methane". Appl. Catal. B, **224**:214, 2018.

WANG, Y. LI, Y. DING, L. CHEN, Z. ONG, A. LU, W. HERNG, T. S. LI, X. DING, J. "NiFe (sulfur)oxyhydroxide porous nanoclusters/Ni foam composite electrode drives a large-current-density oxygen evolution reaction with an ultra-low overpotential". J Mater Chem A, **7**:18816, 2019b.

WEI, H. LIU, J. DENG, Y. HU, W. ZHONG, C. "studies on the effect of the substrate on the electrocatalytic performance of electrodeposited NiFe hydroxides for oxygen evolution reaction". Int. J. Electrochem. Sci., **14**:4173, 2019.

WEN, C. Y. HUANG, G. W. "application of a thermally conductive pyrolytic graphite sheet to thermal management of a PEM fuel cell". J. Power Sources, **178**:132, 2008.

WU, Y. WANG, T. ZHANG, Y. XIN, S. HE, X. ZHANG, D. SHUI, J. "electrocatalytic performances of g-C₃N₄-LaNiO₃ composite as bi-functional catalysts for lithium-oxygen

batteries". *Sci. Rep.*, **6**:4–11, 2016.

XU, X. WANG, W. ZHOU, W. SHAO, Z. "recent advances in novel nanostructuring methods of perovskite electrocatalysts for energy-related applications". *Small Methods*, **2**:1800071, 2018.

XU, Y. HAO, Y. ZHANG, G. LU, Z. HAN, S. LI, Y. SUN, X. "room-temperature synthetic NiFe layered double hydroxide with different anions intercalation as an excellent oxygen evolution catalyst". *RSC Adv.*, **5**:55131, 2015.

YANG, C. CHEN, M.-S. HONG, T.-J. WU, C.-M. WU, J.-M. WU, T.-B. "preparation of (100)-oriented metallic LaNiO₃ thin films on Si substrates by radio frequency magnetron sputtering for the growth of textured Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃". *Appl. Phys. Lett.*, **66**:2643, 1995.

YUAN, R. H. HE, Y. HE, W. NI, M. LEUNG, M. K.H. "bifunctional electrocatalytic activity of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃-based perovskite with the A-site deficiency for oxygen reduction and evolution reactions in alkaline media". *Appl. Energy*, **251**:113406, 2019.

ZHANG, D. SONG, Y. DU, Z. WANG, L. LI, Y. GOODENOUGH, J. B. "active LaNi_{1-x}Fe_xO₃ bifunctional catalysts for air cathodes in alkaline media". *J. Mater. Chem. A*, **3**: 9421, 2015.

ZHANG, J. ZHAO, Y. ZHAO, X. LIU, Z. CHEN, W. "porous perovskite LaNiO₃ nanocubes as cathode catalysts for Li-O₂ batteries with low charge potential". *Sci. Rep.*, **4**:6005, 2014.

ZHOU, W. SUNARSO, J. "enhancing bi-functional electrocatalytic activity of perovskite by temperature shock: a case study of LaNiO_{3-α}". *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**:2982, 2013.

ZINOLA, C. F. "Electrocatalysis: Computational, Experimental, and Industrial Aspects". In: *Surfactant Science Series*, TAYLOR & FRANCIS GROUP (Eds.) New York, CRC press, 2010.