

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PEROVSKITA LaNiO_3 DOPADA COM Ir E
Ru E VISANDO A EXSOLUÇÃO PARA APLICAÇÃO EM REAÇÃO DE
EVOLUÇÃO DE OXIGÊNIO**

Matheus Renan Belpman do Amaral

São Carlos-SP
2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PEROVSKITA LaNiO_3 DOPADA COM Ir E
Ru E VISANDO A EXSOLUÇÃO PARA APLICAÇÃO EM REAÇÃO DE
EVOLUÇÃO DE OXIGÊNIO**

Matheus Renan Belpman do Amaral

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito parcial à obtenção do
título de MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Edson Roberto Leite

Agência Financiadora: CAPES/PROEX – Processo: 88887.830943/2023-00 e CNPq –
Processo: 170331/2023-7

São Carlos-SP
2025

DEDICATÓRIA

À minha mãe, Maria Luzia.

Por ser meu grande exemplo de força, coragem, humildade, generosidade e dedicação, me inspirando a seguir em frente todos os dias.

Por todo o amor incondicional, por sempre me apoiar e me incentivar a seguir meus sonhos, mesmo quando as condições não eram fáceis.

Se hoje cheguei até aqui, é porque você nunca deixou de acreditar em mim.

Com todo meu amor e gratidão.

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Estadual de Ponta Grossa
(2023).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Matheus Renan Belphman do Amaral, realizada em 28/05/2025.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Edson Roberto Leite (UFSCar)

Prof. Dr. Marco Aurelio Liuthevicene Cordeiro (UFSCar)

Prof. Dr. Douglas Gouvêa (USP)

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Maria Luzia, ao meu irmão, Thiago, à minha irmã, Luisa, e a minha prima, Daluz, por todo o apoio, motivação e incentivo ao longo da minha jornada. Vocês são meu porto seguro nos momentos mais desafiadores e minha base desde muito antes da pós-graduação. Sou imensamente grato por estarem sempre ao meu lado, me ajudando a seguir meus sonhos e alcançar meus objetivos de vida.

Ao prof. Edson Leite, pela oportunidade de desenvolver este trabalho sob sua orientação, pela confiança, pelos ensinamentos compartilhados ao longo desse período e pelo apoio durante a trajetória do mestrado.

Aos amigos e colegas do LNNano, por todo apoio ao longo desta jornada. Pelo auxílio nos experimentos e nas análises, pelas conversas que ampliaram meu olhar científico, e, principalmente, pela companhia nos pequenos momentos do dia a dia. As conversas descontraídas, as risadas e os conselhos compartilhados foram essenciais para tornar a rotina mais leve. Sou grato por cada troca, cada colaboração e por tornarem esta experiência mais valiosa e memorável.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais/UFSCar (PPGCEM/UFSCar) pela oportunidade de crescimento acadêmico e profissional, pela estrutura oferecida, pelo ambiente de aprendizado e pela dedicação dos professores e servidores que contribuíram diretamente para a realização deste trabalho.

Esta pesquisa utilizou instalações do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), uma Organização Social supervisionada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI).

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88887.830943/2023-00.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 170331/2023-7.

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

RESUMO

A preocupação crescente em utilizar recursos energéticos renováveis e eficientes para substituir os combustíveis fósseis e diminuir os problemas ambientais para um futuro sustentável é um tema muito discutido. O hidrogênio verde surge como uma resposta para os combustíveis fósseis, pois é uma fonte de energia limpa, renovável e energeticamente eficiente, com potencial de aplicação no campo da energia e outras áreas da indústria. O hidrogênio verde pode ser produzido pela eletrólise da água, processo que utiliza energia renovável para realizar a quebra da água e a produção de hidrogênio, sendo um processo limpo. A busca por novos materiais funcionais que combinem alta estabilidade e eficiência com custo razoável é crucial para seu uso em aplicações em energia renovável. Os óxidos de estruturas perovskitas emergem como uma classe importante de materiais devido à sua atividade eletrônica e possibilidade de aplicações em áreas de energia renovável, como para reações de evolução de oxigênio (REO), etapa fundamental da eletrólise da água. A perovskita LaNiO_3 é um material promissor para aplicação em REO, mas apresenta certa instabilidade no sítio Ni^{3+} , o que pode ser controlado com a dopagem desse sítio. A dopagem e exsolução de nanopartículas tem se mostrando uma estratégia interessante para estabilizar e promover um aumento na atividade eletrocatalítica de perovskitas. Esse trabalho objetiva estudar as propriedades eletrocatalíticas da série de perovskita $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$, analisando os efeitos provocados pela adição de Ir^{4+} e Ru^{4+} , assim como parâmetros para obter sua exsolução e sua influência na REO. As perovskitas foram sintetizadas pelo método de precipitação simultânea, seguido por tratamento térmico em atmosfera de O_2 e posteriormente outro tratamento térmico em atmosfera redutora de 5% H_2/N_2 , visando a exsolução das nanopartículas de Ir e Ru. As amostras tiveram sua estrutura, morfologia e propriedades eletroquímicas analisadas.

Palavras-chave: Reação de evolução de oxigênio; Eletrocatalise; Perovskita; Nanopartículas; Exsolução.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IR- AND RU-DOPED LANIO₃ PEROVSKITE AIMING AT EXSOLUTION FOR APPLICATION IN THE OXYGEN EVOLUTION REACTION

The growing concern over the use of renewable and efficient energy sources to replace fossil fuels and mitigate environmental problems in pursuit of a sustainable future is a widely discussed topic. Green hydrogen has emerged as a viable alternative to fossil fuels, as it is a clean, renewable, and energy-efficient resource with potential applications in the energy sector and across various industries. It can be produced through water electrolysis — a process that uses renewable energy to split water molecules and generate hydrogen — making it an environmentally friendly method. The search for new functional materials that combine high stability and efficiency with reasonable cost is essential for advancing renewable energy technologies. Among these, perovskite-type oxides stand out as an important class of materials due to their favorable electronic properties and potential for application in renewable energy systems, particularly in the oxygen evolution reaction (OER), which is a critical step in water electrolysis for green hydrogen production. The perovskite LaNiO₃ is considered a promising candidate for OER applications; however, it presents some instability at the Ni³⁺ active site — a limitation that can be mitigated through targeted doping. Doping and the exsolution of nanoparticles have proven to be effective strategies for stabilizing perovskite structures and enhancing their electrocatalytic activity. This study aims to investigate the electrocatalytic properties of the LaNi_{1-x}Ir_xO₃ and LaNi_{1-x}Ru_xO₃ perovskite series, examining the effects of incorporating Ir⁴⁺ and Ru⁴⁺, as well as the conditions required to promote their exsolution and their impact on OER performance. The perovskite powders were synthesized using the simultaneous precipitation method, followed by a calcination step in an O₂ atmosphere, and then subjected to a thermal treatment in a reducing 5% H₂/N₂ atmosphere to induce the exsolution of Ir and Ru nanoparticles. The samples were characterized in terms of their structural, morphological, and electrochemical properties.

Keywords: Oxygen evolution reaction; Electrocatalysis; Perovskite; Nanoparticles; Exsolution.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iv
ABSTRACT.....	v
SUMÁRIO.....	vi
ÍNDICE DE TABELAS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 Hidrogênio verde e eletrólise da água.....	4
2.1.1 Classificação de hidrogênio	4
2.1.2 Princípios da eletrólise da água	5
2.2 Reação de evolução de oxigênio (REO).....	6
2.3 Eletrocatalisadores para reação de evolução de oxigênio	8
2.4 Eletrocatalisadores de perovskita	9
2.5 Perovskita LaNiO_3	11
2.6 Exsolução.....	13
3 MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1 Síntese dos pós	17
3.2 Síntese da perovskita com dopante	19
3.3 Purificação dos pós	20
3.4 Tratamento térmico	22
3.4.1 Calcinação sob atmosfera de oxigênio	22
3.4.2 Tratamento térmico sob atmosfera redutora	23
3.5 Caracterização estrutural	24
3.6 Caracterização morfológica.....	24
3.7 Preparação dos filmes sobre eletrodo de carbono vítreo	25
3.8 Caracterização eletroquímica.....	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1 Síntese perovskita LaNiO_3	28

4.2	Otimização da temperatura de tratamento redutor	33
4.3	Caracterização da perovskita LaNiO_3 pura e dopada com Ir e Ru: Efeitos do tratamento em atmosfera redutora	35
4.3.1	Caracterização estrutural da série de pós	35
4.3.2	Caracterização eletroquímica da série de pós	45
4.3.3	Avaliação da exsolução via TEM	49
4.4	Discussão geral	56
5	CONCLUSÕES	60
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	62
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1: Classificação por cores de hidrogênio com suas tecnologias de produção, produtos e emissão de CO ₂ . Adaptado de (15).....	4
Tabela 2.2: Eletrocatalisador, tipo de eletrólito e sobrepotencial a 10 mA cm ⁻² para alguns materiais reportados na literatura.	11
Tabela 3.1: Reagentes para a síntese dos pós.	17
Tabela 4.1: Porcentagem de fases e tamanho médio de cristalito obtidos pelo refinamento de Rietveld para o material puro calcinado em diferentes temperaturas. .	30
Tabela 4.2: Tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer para o LaNiO ₃ puro calcinado em diferentes temperaturas.....	31
Tabela 4.3: Porcentagem de fases e tamanho médio de cristalito obtidos pelo refinamento de Rietveld dos pós de LaNiO ₃ puro antes e após o tratamento redutor. .	36
Tabela 4.4: Parâmetros cristalográficos obtidos pelo refinamento Rietveld dos pós de LaNiO ₃ dopados com 1% e 2% de rutênio, antes e após o tratamento redutor.	38
Tabela 4.5: Tamanho de cristalito e porcentagem de fase secundária obtidos pelo refinamento Rietveld dos pós de LaNiO ₃ dopados com 1% e 2% de irídio, antes e após o tratamento redutor.	39
Tabela 4.6: Valores de Sobrepotencial (η) para OER a 10 mA cm ⁻² , ordenados do menor para o maior.	49
Tabela 4.7: Composição elementar (em %atômico) do LaNi _{0,99} Ru _{0,01} O ₃ antes e após tratamento redutor, incluindo a razão entre lantânio (La) e níquel (Ni).	51
Tabela 4.8: Composição elementar (em %atômico) do LaNi _{0,98} Ru _{0,02} O ₃ antes e após tratamento redutor, incluindo a razão entre lantânio (La) e níquel (Ni).	52
Tabela 4.9: Composição elementar (em %atômico) do LaNi _{0,99} Ir _{0,01} O ₃ antes e após tratamento redutor, incluindo a razão entre lantânio (La) e níquel (Ni).	54
Tabela 4.10: Composição elementar (em %atômico) do LaNi _{0,98} Ir _{0,02} O ₃ antes e após tratamento redutor, incluindo a razão entre lantânio (La) e níquel (Ni).	55

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1: Visão esquemática do princípio de funcionamento da eletrólise da água sob condições alcalinas.....	6
Figura 2.2: Etapas para ocorrência da reação de evolução de oxigênio. Adaptado de (13).	7
Figura 2.3: Figura comparativa para análise de eletrocatalisadores para aplicação em REO. Adaptado de (6).	9
Figura 2.4: Esquema de uma estrutura típica de perovskita.	10
Figura 2.5: Representação do preenchimento do orbital e_g do Ni^{3+} e Ni^{2+}	12
Figura 2.6: Ilustração esquemática do processo de exsolução sob redução em gás H_2 . Adaptado de (29).	14
Figura 2.7: Variação da energia livre de Gibbs da reação de redução de óxidos em H_2 a 300, 600 e 900 °C. Adaptado de (29).....	14
Figura 2.8: Imagem HAADF-STEM em campo escuro e mapeamento elementar da perovskita $LaFeO_3$ com 1% de Ir exsolvido. Adaptado de (34).	15
Figura 2.9: Imagens TEM do pó STFRu (a) antes e (b) depois do processo de redução; (c) e (d) imagens HR-TEM após redução, com transformada de Fourier rápida (FFT) de áreas selecionadas mostrando nanopartículas ricas em Ru sobre a fase de óxido. Adaptado de (38).	16
Figura 3.1: a) Solução formada com a mistura dos nitratos de lantânio e níquel dissolvidos em água. b) solução contendo os hidróxidos após precipitados.	19
Figura 3.2: Esquema demonstrando os óxidos de irídio e rutênio dispersos em NaOH.	20
Figura 3.3: Hidróxidos de lantânio de níquel após precipitados em solução básica contendo óxido de irídio e rutênio.	20
Figura 3.4: a) Pó precursor da perovskita $LaNiO_3$ após centrifugação. b) Pó precursor da perovskita após desaglomerado em almofariz.	21
Figura 3.5: Pós precursores da perovskita dopada após filtrado e seco em estufa.	21
Figura 3.6: Pós precursores da perovskita dopada após seco e desaglomerado. Esquerda: dopado com óxido de irídio; Direita: dopado com óxido de rutênio.	22

Figura 3.7: Forno tubular marca INTI, modelo FT-1200, juntamente com um tubo de quartzo utilizado para os tratamentos térmicos.	22
Figura 3.8: Pós da perovskita LaNiO_3 dopada após os tratamentos térmicos.	23
Figura 3.9: Eletrodo de carbono vítreo.	26
Figura 3.10: Solução de dispersão das perovskitas sintetizadas, contendo 20mg/mL.	26
Figura 3.11: Potenciostato/galvanostato e célula utilizados para as medidas eletroquímicas.	27
Figura 4.1: Difrátogramas dos pós calcinados em diferentes temperaturas.	28
Figura 4.2: Gráficos dos refinamentos Rietveld calcinados em diferentes temperaturas (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C, (d) 900°C.	29
Figura 4.3: Imagem de MEV para os pós calcinados em: a) 600°C, b) 700°C, c) 800°C e d) 900°C.	32
Figura 4.4: Curvas de densidade de corrente (J) pelo potencial (V vs. EHP) do LaNiO_3 tratado em atmosfera redutora em diferentes temperaturas, medido a velocidade de varredura de 10mv s^{-1} em solução de $\text{NaOH } 1\text{ mol L}^{-1}$	34
Figura 4.5: Difrátograma de raios X dos pós de LaNiO_3 puro calcinado a 800 °C por 4 horas e após tratamento redutor em atmosfera de H_2 a 300 °C por 1 hora.	36
Figura 4.6: Difrátogramas de raios X dos pós de LaNiO_3 dopado com 1% e 2% de rutênio antes e após tratamento redutor a 300 °C por 1 hora.	37
Figura 4.7: Difrátogramas de raios X dos pós de LaNiO_3 dopado com 1% e 2% de irídio antes e após tratamento redutor a 300 °C por 1 hora.	39
Figura 4.8: Espectros XPS de alta resolução de Ru 3p para os pós de LaNiO_3 puro, dopado com 1% e 2% em mol de Ru, calcinados a 800°C e tratados em atmosfera redutora a 300°C por 1h.	42
Figura 4.9: Espectros XPS de alta resolução de Ir 4d para os pós de LaNiO_3 puro, dopado com 1% e 2% em mol de Ir, calcinados a 800°C e tratados em atmosfera redutora a 300°C por 1h.	44
Figura 4.10: (a) Voltametria linear e (b) voltametria cíclica para o LaNiO_3 calcinado a 800°C e para o material tratado em atmosfera redutora.	46
Figura 4.11: (a) Voltametria linear e (b) voltametria cíclica para o RuO_2 e para $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ dopado com 1% e 2% em mol de Rutênio, sem tratamento e tratado em atmosfera redutora.	47

Figura 4.12: (a) Voltametria linear e (b) voltametria cíclica para o IrO_2 e para $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_3$ dopado com 1% e 2% em mol de Ir, sem tratamento e tratado em atmosfera redutora.	48
Figura 4.13: Imagens de MET em modo campo claro (bright field) e regiões analisadas por EDS para o $\text{LaNi}_{0,99}\text{Ru}_{0,01}\text{O}_3$ (a) antes do tratamento em atmosfera redutora; (b) após tratado em atmosfera redutora (H_2 a 300°C por 1 hora).	50
Figura 4.14: Imagens de MET em modo campo claro (bright field) e regiões analisadas por EDS para o $\text{LaNi}_{0,98}\text{Ru}_{0,02}\text{O}_3$ (a) antes do tratamento em atmosfera redutora; (b) após tratado em atmosfera redutora (H_2 a 300°C por 1 hora).	52
Figura 4.15: Imagens de MET em modo campo claro (bright field) e regiões analisadas por EDS para o $\text{LaNi}_{0,99}\text{Ir}_{0,01}\text{O}_3$ (a) antes do tratamento em atmosfera redutora; (b) após tratado em atmosfera redutora (H_2 a 300°C por 1 hora).	53
Figura 4.16: Imagens de MET em modo campo claro (bright field) e regiões analisadas por EDS para o $\text{LaNi}_{0,98}\text{Ir}_{0,02}\text{O}_3$ (a) antes do tratamento em atmosfera redutora; (b) após tratado em atmosfera redutora (H_2 a 300°C por 1 hora).	55

1 INTRODUÇÃO

O cenário energético global contemporâneo é marcado por desafios ligados à nossa dependência de combustíveis fósseis. A utilização dessas fontes de energia não renovável impõe uma série de problemas ambientais, como a emissão de gases de efeito estufa, que contribuem para as mudanças climáticas e seus impactos negativos. Adicionalmente, as reservas limitadas e a distribuição desigual dos combustíveis fósseis no planeta aumentam as desigualdades socioeconômicas e impõem a necessidade urgente de transição para fontes de energia mais sustentáveis e equitativas.

(1)

Nesse contexto, a busca por alternativas energéticas limpas e renováveis assume um papel central na agenda global. Diversas modalidades de energia renovável, como a eólica, solar, biomassa e hidrelétrica, emergem como pilares para a construção de um futuro energético mais sustentável. (1) Além disso, o aprimoramento de tecnologias avançadas, a exemplo das células a combustível e da produção de hidrogênio verde através da eletrólise da água, expande significativamente o leque de possibilidades para diversificação da matriz energética e redução da dependência de combustíveis fósseis.

(2)

O hidrogênio verde, em particular, destaca-se como um vetor energético promissor para impulsionar essa transição. Produzido a partir da eletrólise da água utilizando fontes de energia renovável, o hidrogênio verde apresenta-se como uma alternativa limpa e versátil, com potencial para descarbonizar setores diversos da economia, desde o transporte e a indústria até a geração de energia. (2). A eletrólise da água, processo fundamental para a produção de hidrogênio verde, consiste na decomposição da molécula de água em seus componentes elementares – hidrogênio e oxigênio – através da aplicação de uma diferença de potencial. Essa tecnologia, portanto, representa uma rota sustentável para a produção de hidrogênio em larga escala, contribuindo para a construção de um sistema energético mais limpo e resiliente.

(2)

Contudo, a eficiência global da eletrólise da água é significativamente limitada pela reação de evolução de oxigênio (REO) que ocorre no ânodo. A REO, etapa crucial do processo, caracteriza-se por uma cinética intrinsecamente lenta e um elevado sobrepotencial, demandando um consumo energético considerável e impactando

diretamente a viabilidade econômica da eletrólise da água. A superação desses desafios inerentes à REO é, portanto, um passo fundamental para o avanço da eletrólise da água como tecnologia chave para a produção de hidrogênio verde em larga escala. (3)

Para mitigar as limitações impostas pela REO, busca por eletrocatalisadores eficientes tem destacado materiais que apresentam baixos sobrepotenciais, como os óxidos de metais nobres RuO_2 e IrO_2 , reconhecidos por sua alta atividade catalítica. (4) No entanto, o elevado custo e a escassez desses metais limitam sua aplicação em larga escala. Assim, o desenvolvimento de eletrocatalisadores eficientes, estáveis e de baixo custo emerge como uma prioridade na pesquisa. Nesse contexto, as perovskitas, uma classe de materiais com estrutura cristalina do tipo ABO_3 , têm atraído crescente atenção como candidatas promissoras para aplicação em REO. (5) A versatilidade composicional, as propriedades eletrônicas ajustáveis e a possibilidade de otimização microestrutural conferem às perovskitas um potencial significativo para o desenvolvimento de eletrocatalisadores de alto desempenho para REO. (5,6)

A perovskitas do tipo LaNiO_3 , têm sido investigadas devido à sua estrutura cristalina versátil e propriedades favoráveis, como sua condutividade elétrica e estabilidade química, características desejáveis para aplicações em REO. (7) Estudos têm demonstrado que a dopagem do LaNiO_3 com metais nobres, como rutênio (Ru) e irídio (Ir), pode melhorar ainda mais sua atividade catalítica. (8,9) Essa combinação visa aproveitar os benefícios dos metais nobres, como a redução do sobrepotencial, enquanto se utiliza uma quantidade reduzida desses materiais caros.

Uma abordagem emergente para a otimização de perovskitas como eletrocatalisadores na REO é o uso da exsolução — um processo no qual nanopartículas metálicas emergem da matriz do óxido hospedeiro e se ancoram parcialmente em sua superfície sob condições redutoras. (10,11) Diferentemente de métodos tradicionais de deposição, como a deposição por vapor químico, a exsolução proporciona melhor dispersão, maior estabilidade e interação mais forte entre partícula e suporte, resultando em melhorias significativas na atividade catalítica. Estudos recentes demonstram que a exsolução controlada desses metais leva à formação de sítios ativos altamente eficientes e estáveis, resultando em melhor desempenho eletrocatalítico na REO. (10,11,12) A dopagem da perovskita LaNiO_3 com metais nobres como Ru e Ir e sua exsolução pode

levar um menor valor de sobrepotencial, devido a criação de sítios ativos altamente eficientes para REO na superfície do material.

Este trabalho tem como objetivo estudar a síntese e modificação da perovskita LaNiO_3 por meio da técnica de precipitação simultânea, explorando estratégias para otimizar suas propriedades estruturais e morfológicas, com foco em sua aplicação na reação de evolução de oxigênio (REO). Investigou-se como a temperatura de calcinação influencia nas características do material. Além disso, foram analisadas amostras dopadas com irídio e rutênio ($\text{LaNi}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$) submetidas a tratamento térmico em atmosfera redutora, com o objetivo de promover a exsolução dos dopantes na forma de nanopartículas. O estudo avaliou o impacto da dopagem e do tratamento redutor nas propriedades estruturais, morfológicas e eletrocatalíticas, buscando compreender como essas modificações contribuem para o desempenho catalítico dos materiais frente à REO.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Hidrogênio verde e eletrólise da água

A crescente conscientização sobre a necessidade de mitigar as mudanças climáticas e garantir um futuro energético sustentável tem impulsionado o hidrogênio verde como uma alternativa promissora aos combustíveis fósseis. (13,14) O hidrogênio tipo verde, definido como hidrogênio produzido a partir de fontes de energia renovável, como solar, eólica, hidrelétrica e biomassa (15), apresenta-se como um vetor energético limpo e versátil, com potencial para aplicações em diversos setores, desde a indústria e o transporte até o armazenamento de energia. (2) Para que o hidrogênio verde se torne uma realidade em larga escala, o desenvolvimento de rotas de produção eficientes e economicamente viáveis é crucial. A eletrólise da água, especialmente quando alimentada por fontes renováveis, surge como uma das vias mais promissoras, demandando avanços significativos em materiais eletrocatalisadores.

2.1.1 Classificação de hidrogênio

A classificação do hidrogênio em diferentes "cores" tornou-se uma forma comum de diferenciar as rotas de produção e seus respectivos impactos ambientais. O hidrogênio utilizado em diversos setores da indústria pode ser classificado em cores, de acordo com a sua maneira de produção, seu nível de impacto e emissão de CO₂ durante sua obtenção. (15)

Tabela 2.1: Classificação por cores de hidrogênio com suas tecnologias de produção, produtos e emissão de CO₂. Adaptado de (15)

Cor de Hidrogênio	Tecnologia de produção	Fonte	Produtos	Emissão de CO ₂
Marrom	Gaseificação	Carvão	H ₂ + CO ₂	Alta
Preto	Gaseificação	Carvão	H ₂ + CO ₂	Alta
Cinza	Reforma	Gás Natural	H ₂ + CO ₂ (liberado)	Média
Azul	Reforma + captura de carbono	Gás Natural	H ₂ + CO ₂ (~90% capturado)	Baixa
Verde	Eletrólise	Água	H ₂ + O ₂	Mínima

O. hidrogênio verde se destaca por sua produção utilizando fontes renováveis de energia, seu ciclo de vida de baixo carbono, contribuindo para a descarbonização da economia e a redução da pegada ambiental, em contraste com o hidrogênio "cinza", produzido a partir de gás natural via reforma a vapor, com emissão de CO_2 , e o hidrogênio "azul", similar ao cinza, mas com captura e armazenamento de carbono. Já o hidrogênio "preto" e o hidrogênio "marrom" são produzidos a partir da gaseificação do carvão (lignito ou betuminoso), processo intensivo em emissões de CO_2 e considerado menos sustentável. (15)

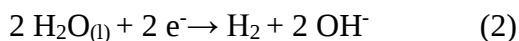
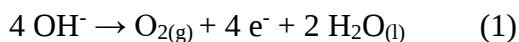
2.1.2 Princípios da eletrólise da água

A eletrólise da água é um processo eletroquímico que utiliza energia para decompor a molécula de água (H_2O) em seus componentes elementares: hidrogênio (H_2) e oxigênio (O_2). O processo ocorre em um dispositivo denominado célula eletrolítica, que consiste em dois eletrodos condutores (ânodo e cátodo) imersos em um eletrólito, uma solução iônica condutora. (6,14,15)

O dispositivo utilizado para promover a eletrólise consiste em dois eletrodos condutores (ânodo e cátodo) imersos em uma solução iônica condutora e conectados a uma fonte de energia, que para a produção de hidrogênio verde é alimentada por fontes de energia renovável. Diferentes sistemas realizam a eletrólise da água, cada um com suas características distintas. O processo mais estudado e mais aplicado industrialmente é a eletrólise alcalina. (14,15)

No processo de eletrólise da água com eletrólito alcalino, ocorrem reações de meia célula distintas nos eletrodos, fundamentais para a decomposição da água em hidrogênio e oxigênio. No ânodo ocorre a reação de evolução do oxigênio (REO). Nesta reação quatro íons hidroxila (OH^-) são descarregados para produzir a molécula de oxigênio (O_2) e duas molécula de água (H_2O), além de liberar elétrons (e^-). O O_2 liberado é o produto da reação no ânodo. A reação está apresentada na Equação 1. (3,14) No cátodo ocorre a reação de evolução do hidrogênio (REH), com o produto dessa reação sendo o hidrogênio. Nesta reação, dois mols de água são reduzidos para produzir um mol de hidrogênio (H_2) e dois mols de íons hidroxila (OH^-). A reação está representada na Equação 2. O H_2 produzido pode ser eliminado da superfície catódica e os íons hidroxila restantes são transferidos sob a influência do circuito elétrico entre o ânodo e o

cátodo, através do separador poroso para o lado do ânodo. (14) Essas reações ocorrem simultaneamente durante a eletrólise da água.



Assim, através da eletrólise da água é possível separar a água em seus componentes de hidrogênio e oxigênio. A Figura 2.1 apresenta um exemplo de célula utilizada na eletrólise com eletrólito alcalino. (14,15)

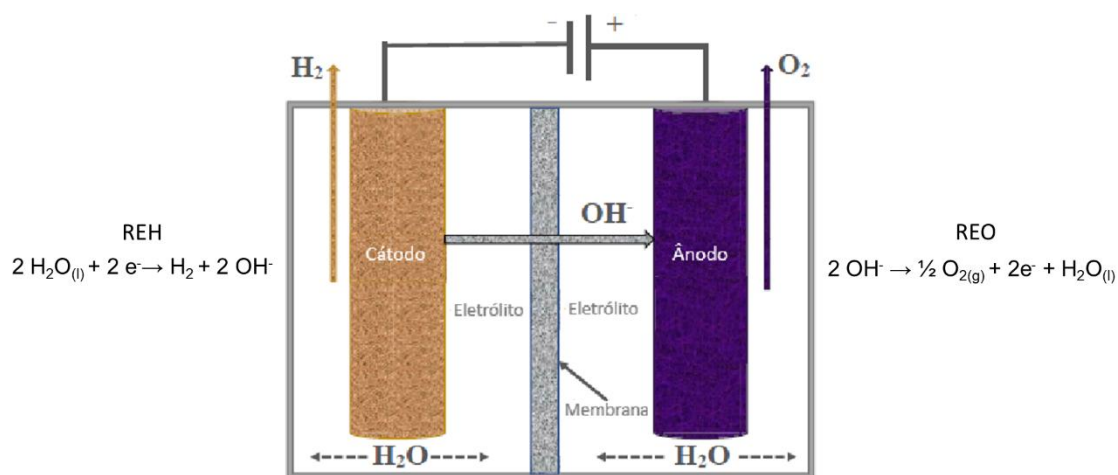


Figura 2.1: Visão esquemática do princípio de funcionamento da eletrólise da água sob condições alcalinas.

2.2 Reação de evolução de oxigênio (REO)

Dentre as reações eletroquímicas que compõem a eletrólise da água, a reação de evolução de oxigênio (REO) que ocorre no ânodo se destaca como o principal gargalo em termos de eficiência do processo. (6,13) A REO é uma reação multieletrônica e multipartículas, envolvendo a transferência de quatro elétrons para a formação de uma ligação O-O, o que a torna intrinsecamente mais lenta e energeticamente demandante do que a reação de evolução de hidrogênio (REH) no cátodo. (3)

A reação de evolução de oxigênio (REO) é um processo complexo, composto por múltiplas etapas. A Figura 2.2 ilustra essas etapas envolvidas na formação de oxigênio molecular em meio alcalino, sendo M o sítio metálico ativo presente na superfície do eletrocatalisador. (13)

O mecanismo da REO pode ser descrito, de forma simplificada, em quatro etapas principais:

1. Inicialmente, ocorre a adsorção de um íon hidroxila (OH^-) no sítio metálico ativo, formando o intermediário M-OH e liberando um elétron.
2. Em seguida, outro íon hidroxila reage com o intermediário M-OH , resultando na formação de uma molécula de água (H_2O), na liberação de mais um elétron e na formação do intermediário M-O .
3. A terceira etapa pode seguir dois caminhos distintos:
 - 3.1. No primeiro caminho, o intermediário M-O se decompõe, liberando $\frac{1}{2} \text{O}_2$ e regenerando o sítio metálico M na superfície do eletrocatalisador.
 - 3.2. No segundo caminho, o intermediário M-O reage com outro íon hidroxila, formando o intermediário M-OOH e liberando mais um elétron.
4. Por fim, na quarta etapa, o intermediário M-OOH é atacado por mais um íon hidroxila, resultando na liberação de uma molécula de oxigênio (O_2) e de mais um elétron, completando o ciclo reacional.

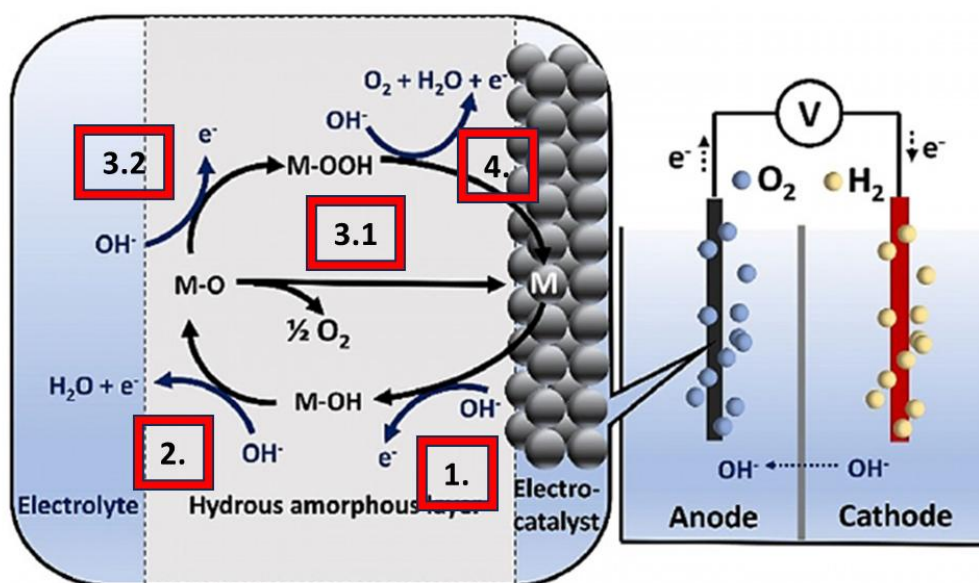


Figura 2.2: Etapas para ocorrência da reação de evolução de oxigênio. Adaptado de (13).

Esse mecanismo está associado com a interação dos centros metálicos com os intermediários. Para que essas etapas da reação ocorram, é necessária uma energia teórica de 1,23 eV, para impulsionar a formação dos intermediários. Quando o intermediário está fortemente ligado ao sítio metálico, o que pode ocorrer dependendo

do catalisador, é necessário um maior valor de energia para a transferência eletrônica, resultando em um aumento do sobrepotencial para impulsionar a REO. Na prática, sobretensão está sempre presente, devido a forças de ligação entre a superfície do catalisador metálico e os intermediários de oxigênio. (13)

O principal desafio da REO reside no seu elevado sobrepotencial, definido como a diferença entre o potencial termodinâmico de equilíbrio (1,23 V) e o potencial efetivamente necessário para que a reação ocorra. Esse excesso de energia reflete as limitações cinéticas da REO, como transferência de múltiplos elétrons e a formação da ligação O-O. Um alto sobrepotencial implica em um maior consumo de energia para realizar a eletrólise da água, reduzindo a eficiência energética global do processo e aumentando os custos de produção do hidrogênio verde. (16)

A busca por materiais eletrocatalisadores eficientes para REO, capazes de reduzir o sobrepotencial e acelerar a cinética da reação, é, portanto, um dos principais focos da pesquisa em eletroquímica e energias renováveis. (4)

2.3 Eletrocatalisadores para reação de evolução de oxigênio

A eficiência e a atividade dos catalisadores envolvidos na REO têm um impacto significativo na eficácia global do processo de eletrólise. Catalisadores eficientes na REO podem reduzir a sobretensão necessária para a reação, aumentando assim a eficiência energética do sistema de eletrólise e tornando-o mais econômico e sustentável. (4) A avaliação do desempenho de um eletrocatalisador para a REO é comumente feita com base no sobrepotencial (η) necessário para atingir uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} . Esse valor é uma referência prática na caracterização eletroquímica, por representar uma taxa significativa de reação, facilmente mensurável experimentalmente e adequada a eficiência de diferentes catalisadores de forma padronizada, especialmente em curvas de voltametria linear. (6)

A Figura 2.3 apresenta um gráfico comparativo para a análise da atividade de catalisadores para REO. O valor de sobrepotencial deve ser o menor possível, para o material ser considerado um bom eletrocatalisador. (6,4) Nesse gráfico, valores inferiores a 500 mV e que apresentam estabilidade por tempos superiores a 10h podem ser considerados bons.

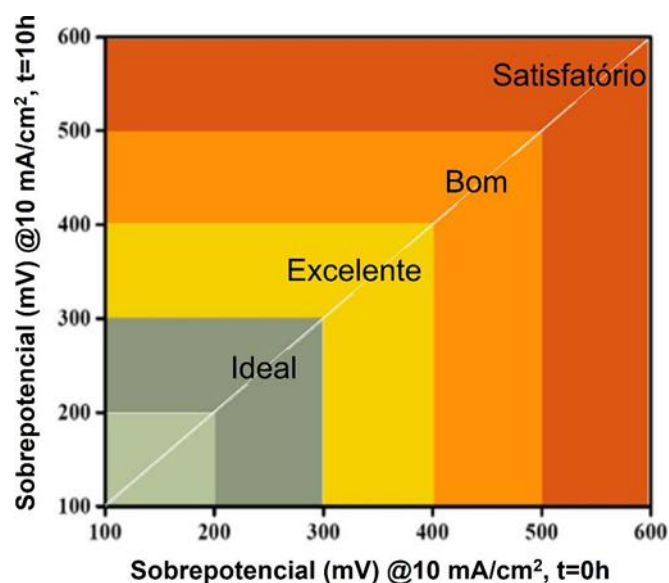


Figura 2.3: Figura comparativa para análise de eletrocatalisadores para aplicação em REO. Adaptado de (6).

Para que um material seja eficiente nas REO, além de um baixo sobrepotencial, deve ter como características estabilidade química, excelente condutividade elétrica, acessibilidade, baixo custo, a alta atividade catalítica. Uma ampla gama de materiais tem sido investigada e empregada como eletrocatalisadores nas reações de evolução de oxigênio, entre os principais deles estão os óxidos de metais nobres, como óxido de rutênio (RuO_2) e óxido de irídio (IrO_2).⁽⁴⁾ Embora os eletrocatalisadores de irídio e rutênio apresentem vantagens em termo de atividade eletrocatalítica, o alto custo e a escassez desses metais limitam sua aplicação prática na eletrólise.⁽¹⁷⁾

O estudo de materiais baseados em óxidos de transição, em especial os com estrutura tipo perovskita, tem apresentado atividade eletrocatalítica significativa devido a sua estrutura cristalina única que lhe concedem propriedades eletrônicas favoráveis, apresentando potencial para substituição dos metais nobres.⁽⁵⁾

2.4 Eletrocatalisadores de perovskita

A estrutura cristalina do tipo perovskita é comum em muitos materiais inorgânicos, caracterizada por apresentar uma estrutura cúbica ou ortorrômbica. Elas apresentam fórmula geral ABO_3 , com o cátion A que apresenta um maior raio iônico, o cátion B

apresentando um menor raio iônico, e o raio aniônico, usualmente oxigênio, atuando como estabilizador na estrutura, como mostrado na Figura 2.4. (6)

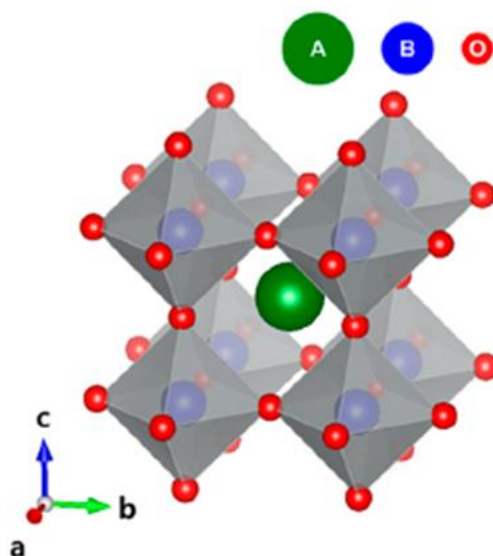


Figura 2.4: Esquema de uma estrutura típica de perovskita.

Devido sua versatilidade estrutural, materiais com a estrutura perovskita podem apresentar uma grande aplicabilidade em áreas tecnológicas. Esse material pode apresentar vantajosas propriedades como ferroeletricidade e piezoeletricidade, e possibilidade de aplicações em fotocatalise, fotoeletroquímica e células voltaicas. (18)

Para essas aplicações os elementos mais utilizados, para o sítio A, são La, Sr, Ba, Ca, e os mais utilizados para o sítio B são Cr, Mn, Fe, Co, Ni. (19) Muitas combinações de átomos são possíveis na estrutura tipo perovskita e muitas são as possibilidades de desenvolver combinações para serem utilizadas na eletrocatalise para REO.

Podemos citar alguns trabalhos na área de perovskitas para REO, como o trabalho de Li et al. 2021, que sintetizou nano folhas ultrafinas de LaMnO_3 com diferentes estruturas cristalinas. As nano folhas ortorrômbicas apresentam sobrepotencial melhor comparado ao do IrO_2 . O estudo promovido por Sun et al. 2020 mostrou que a perovskita LaCoO_3 dopada com vanádio pode apresentar maior atividade eletrolítica e estabilidade. A perovskita $\text{LaCo}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_3$ requer uma sobretensão de 306 mV para atingir 10 mA cm^{-2} , enquanto LaCoO_3 requer 430 mV, mostrando assim que a dopagem dos sítios da perovskita pode afetar positivamente o desempenho na REO. A

Tabela 2.2 apresenta valores de sobrepotencial para diferentes materiais utilizados para REO, além do eletrólito utilizado para a medição.

Tabela 2.2: Eletrocatalisador, tipo de eletrólito e sobrepotencial a 10 mA cm⁻² para alguns materiais reportados na literatura.

Catalisador	Eletrólito	Sobrepotencial (mV) 10 mA cm ⁻²	Referência
IrO ₂	KOH - 1M	338 mV	(6)
RuO ₂ NPs	KOH - 0,1M	250 mV	(20)
LaCoO ₃	KOH - 1 M	430 mV	(21)
LaCo _{0.8} V _{0.2} O ₃	KOH - 1 M	306 mV	(21)
LaNiO ₃	NaOH - 1M	465 mV	(22)
LaNi _{0.4} Fe _{0.6} O ₃	NaOH - 1M	439 mV	(22)
LaNi _{0.96} Ir _{0.04} O ₃	KOH - 1 M	280 mV	(8)

Um estudo publicado por Suntivich et al., 2011 foi investigado diversos óxidos perovskita e identificaram princípios de design de materiais para otimizar a atividade catalítica da REO, demonstrando que a ocupação do orbital e_g dos cátions metálicos na superfície do óxido e a covalência das ligações metal-oxigênio são parâmetros cruciais para alcançar alta atividade na REO em eletrólitos alcalinos.

Entre os diversos estudos sobre perovskitas, um material que se apresenta promissor para performar na REO é a perovskita níquelato de lantânio (LaNiO₃), com alguns trabalhos mostrando seu bom desempenho e potencial para baixo valor de sobrepotencial. (23,24)

2.5 Perovskita LaNiO₃

A perovskita LaNiO₃ é um material promissor para aplicação em reações de evolução de oxigênio por apresentar propriedades como condutividade elétrica e baixa resistência a transferência de carga, atribuídas à configuração eletrônica do Ni³⁺ na estrutura. Diferente de outros níquelatos que exibem transição metal-isolante em baixas temperaturas, o LaNiO₃ mantém o comportamento metálico mesmo próximo a 1,5K,

favorecendo a estabilidade eletrônica durante processos catalíticos. (7) A origem de suas boas propriedades ocorre devido a existência de apenas um elétron no orbital e_g , pertencendo ao Ni^{3+} em sua estrutura. (25) Uma das dificuldades ao produzir esse material é que dependendo das condições tratamento térmico, como por exemplo a atmosfera de calcinação, o íon Ni^{3+} é reduzido para Ni^{2+} com o orbital e_g apresentando mais que um elétron, ocasionado em uma diminuição na atividade catalítica e produção de fases secundárias.

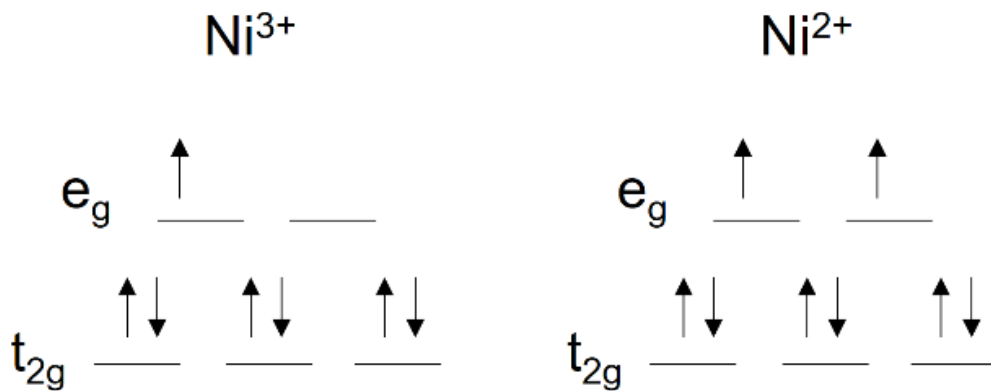


Figura 2.5: Representação do preenchimento do orbital e_g do Ni^{3+} e Ni^{2+} .

Alguns trabalhos mostraram que a redução do íon Ni^{3+} para o íon Ni^{2+} pode ser impedida pela dopagem dos sítios ocupados pelo íon níquel trivalente por outros metais. O trabalho feito por Costa et al., 2017 estudou o efeito da adição de íons de Cu para a estabilidade da perovskita $LaNiO_3$ no desempenho da REO. O estudo de Chrzan et al., 2017 mostrou alta atividade nos eletrodos formados pela perovskita $LaNi_{1-x}Co_xO_3$, utilizados em células a combustível.

Outros estudos tem utilizado a dopagem com metais nobres nos sítios ocupados pelo íon Ni^{3+} buscando a estabilidade da perovskita, além de trazer os benefícios eletrocatalíticos desses metais nobres sem a utilização de um grande volume do material. Um trabalho realizado por Li et al. 2022 investigou a performance da perovskita $LaNi_{1-x}Ir_xO_{3-\delta}$ como eletrocatalisador em reação de evolução de oxigênio. Ele demonstrou que a perovskita $LaNi_{0,96}Ir_{0,04}O_3$ desempenha uma performance otimizada para REO, exibindo uma sobretensão de 280 mV a 10 mA cm⁻², valores superiores ao IrO_2 comercial.

O estudo realizado por Kuhl et al., 2017 analisou a atividade catalítica da perovskita $LaNiO_3$ dopada com Ru no processo de reforma a seco de metano, processo

que converte CH_4 em H_2 . O estudo mostrou que a atividade catalítica da perovskita com presença de 2,5% de Ru foi superior para a sem o Ru.

Diferentes estudos têm sido realizados para melhorar a heteroestrutura de perovskitas. Alguns trabalhos mostram que a atividade e estabilidade da REO pode ser melhorada com a perovskita sendo tratada termicamente em uma atmosfera redutora, ocorrendo o fenômeno de exsolução do cátion no sítio B da estrutura da perovskita. (24)

2.6 Exsolução

A exsolução é um processo no qual nanopartículas metálicas emergem da matriz de um material hospedeiro e se ancoram em sua superfície, formando uma interface estável. Esse fenômeno ocorre sob condições controladas de redução, como tratamentos térmicos em atmosferas redutoras, promovendo transformações estruturais no material que resultam na migração de cátions da rede cristalina para a superfície. (11,29)

Esse fenômeno se distingue de métodos tradicionais de deposição de nanopartículas, como por exemplo a deposição por vapor químico (CVD), pois proporciona uma dispersão mais homogênea, tamanhos de partículas uniformes, melhor interação partícula-suporte e maior estabilidade. Essas características tornam uma estratégia promissora para otimizar a atividade catalítica em processos como a reação de evolução de oxigênio. (11,29)

O processo de exsolução ocorre em quatro etapas principais:

1. Redução – Em atmosfera com baixa pressão de O_2 , como uma atmosfera rica em H_2 , formam-se vacâncias de oxigênio na superfície do material.
2. Migração de cátions – Cátions da rede cristalina são reduzidos e migram para a superfície do material devido ao gradiente químico criado pelas vacâncias de oxigênio, em busca da estabilidade estrutural.
3. Nucleação e crescimento – Os cátions se agregam na superfície, formando nanopartículas com tamanho controlado.
4. Ancoragem – As nanopartículas permanecem parcialmente embutidas na matriz, garantindo maior estabilidade.

A Figura 2.6 ilustra o mecanismo de exsolução em uma atmosfera rica em H_2 , destacando a formação de vacâncias de oxigênio, a difusão de cátions metálicos e a nucleação de nanopartículas metálicas na superfície da perovskita.

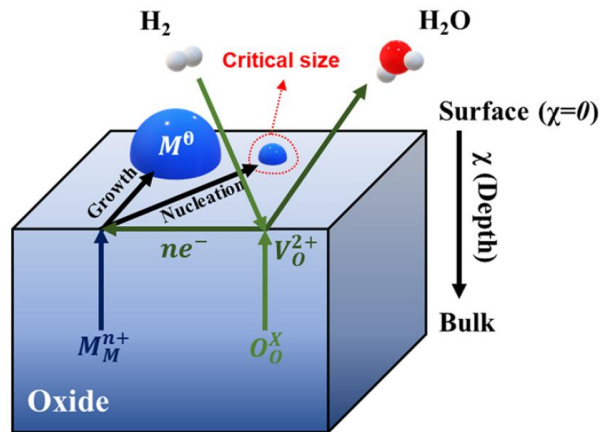


Figura 2.6: Ilustração esquemática do processo de exsolução sob redução em gás H_2 . Adaptado de (29).

A força motriz para esse processo ocorrer está relacionada com a diminuição da energia livre de Gibbs (ΔG) de formação das espécies metálicas sob condições específicas. A exsolução se torna espontânea quando o ΔG for mais negativo, o que pode ser atingido por tratamentos térmicos em atmosfera redutora. Metais nobres e metais de transição possuem ΔG mais negativos nessas condições, sendo, portanto, mais facilmente exsolvidos. (29)

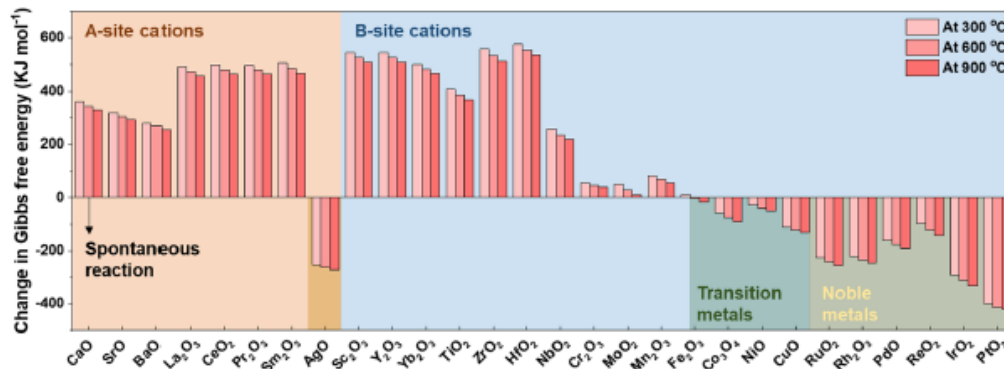


Figura 2.7: Variação da energia livre de Gibbs da reação de redução de óxidos em H_2 a 300, 600 e 900 °C. Adaptado de (29)

Além dos fatores externos, como temperatura, tipo de atmosfera redutora e tempo de tratamento térmico, fatores internos também podem afetar a exsolução em perovskitas, como a deficiência no sítio A e a dopagem no sítio B. A deficiência no sítio A leva ao desequilíbrio de carga na estrutura, promovendo a migração de cátions do sítio B para a superfície em busca de neutralidade. Já a dopagem do sítio B pode facilitar a

redução e a mobilidade dos cátions, dependendo de sua interação com a matriz e da estabilidade das fases metálicas formadas. (11,30)

Diversos trabalhos têm sido realizados mostrando que a exsolução de metais nobres na estrutura perovskita apresenta melhorias nas propriedades eletrocatalíticas do material. O estudo realizado por Oh et al., 2019 mostrou que a perovskita LaCrO_3 dopada com irídio, utilizada para a reforma de CH_4 utilizando CO_2 , apresentou melhora em sua atividade catalítica devido a exsudação de nanopartículas de irídio na superfície do material. Kim et al. 2023 mostrou que a perovskita LaFeO_3 dopada com irídio, também analisada para reforma de metano, apresentou uma melhora em seu desempenho devido a exsolução de nanopartículas de irídio em sua superfície (Figura 2.8). Calì et al. 2020 demonstrou que a exsolução de nanopartículas de irídio na perovskita SrTiO_3 apresentou atividade catalítica promissora na oxidação de CO , promovida para purificar o ar.

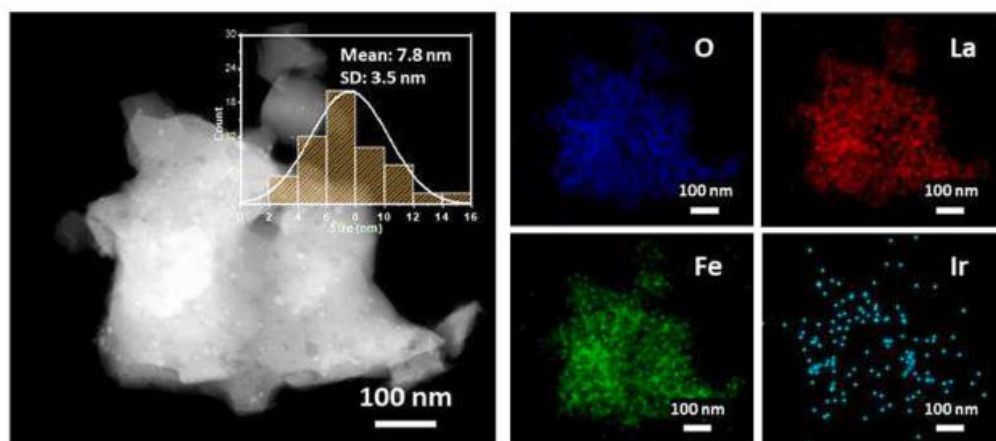


Figura 2.8: Imagem HAADF-STEM em campo escuro e mapeamento elemental da perovskita LaFeO_3 com 1% de Ir exsolvido. Adaptado de (34).

Glaser et al. 2018 apresenta que nanopartículas de Ru exsolvidas junto com Fe na superfície da perovskita $\text{Sr}(\text{Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,7})\text{O}_3$ leva a uma melhora na performance do material quando utilizado como anodo em células a combustível de óxido sólido, quando comparadas com o material sem dopagem (Figura 2.9). Naeem et al. 2020 mostra que a dopagem e exsudação de Ru no material $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ apresenta performance superior de catálise aplicando o material na reforma de CH_4 e CO_2 , quando comparado com o material sem dopagem. Um estudo realizado por Jiang et al. (2018) mostrou que a perovskita $\text{La}_{0,9}\text{Fe}_{0,92}\text{Ru}_{0,08}\text{O}_3$ (LFRO), quando realizada a exsolução de nanopartícula

de Ru, atingiu melhor performance na REO quando comparada a perovskita sem exsolução, apresentando sobrepotencial de 420mV, valor superior ao material original (490mV).

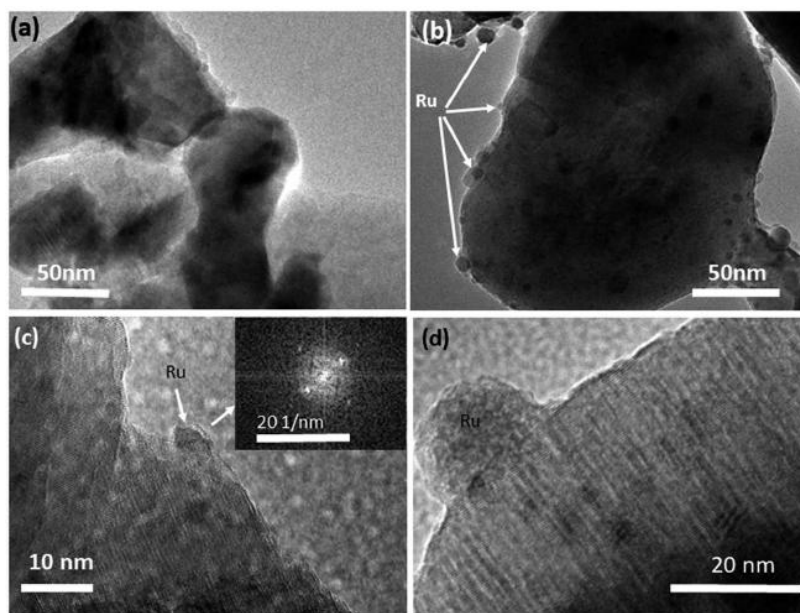


Figura 2.9: Imagens TEM do pó STFRu (a) antes e (b) depois do processo de redução; (c) e (d) imagens HR-TEM após redução, com transformada de Fourier rápida (FFT) de áreas selecionadas mostrando nanopartículas ricas em Ru sobre a fase de óxido. Adaptado de (38).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a condução deste projeto, tanto a preparação do material quanto as suas caracterizações foram realizadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), que integra o Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), localizado em Campinas, São Paulo.

3.1 Síntese dos pós

O método de síntese dos pós selecionado foi o de precipitação simultânea. Este método foi escolhido devido à sua simplicidade, além de permitir um controle estequiométrico preciso e a obtenção de nanopartículas. O método consiste na formação de soluções contendo íons dos elementos precursores para formação da fase desejada, seguido de mistura das soluções e precipitação da fase com utilização de um agente precipitante, resultando em uma suspensão coloidal que é seca e tratada termicamente para a formação do material desejado. A Tabela 3.1 apresenta as matérias primas utilizadas como precursores na síntese via precipitação simultânea para obtenção dos pós das perovskitas LaNiO_3 , $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,00; 0,01; 0,02$).

Tabela 3.1: Reagentes para a síntese dos pós.

Reagente	Fórmula	Grau de pureza	Fornecedor
Óxido de lantânio (III)	La_2O_3	99,99%	Sigma-Aldrich
Nitrato de níquel (II) hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\geq 98,5\%$	Sigma-Aldrich
Óxido de rutênio (IV)	RuO_2	99,9%	Sigma-Aldrich
Óxido de irídio (IV)	IrO_2	99,9%	Sigma-Aldrich
Hidróxido de Sódio	NaOH	$\geq 98\%$	Sigma-Aldrich
Ácido Nítrico	HNO_3	65-67%	Sigma-Aldrich

Etapa 1 – Inicialmente, o óxido de lantânio (La_2O_3) foi calcinado a 1000°C por 10 horas, para eliminação de carbonatos e grupos OH^- da superfície deste óxido. Em um béquer, foi realizada a solubilização do óxido de lantânio para formação do nitrato de lantânio, com concentração 0,1 M, dissolvendo La_2O_3 em um béquer com água deionizada, obtida pelo equipamento Milli-Q (Merck Group). Após misturado, foi adicionado ácido nítrico (HNO_3) – 16 mol/L, para a formação do nitrato. A solução permaneceu em aquecimento e agitação, para evaporação do excesso de água contendo íons de H^+ , e quando necessário foi adicionado mais água para evitar que o material secasse e retornasse a forma de pó. A evaporação ocorreu até a solução apresentar um pH 4.

Etapa 2 – O nitrato de níquel (II) hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foi dissolvido em água deionizada, para formar uma solução com concentração 0,1 M. Após dissolvidos, as soluções foram misturadas, formando uma solução contendo ambos os íons metálicos, que permaneceram em agitação magnética por 30 minutos para homogeneização., apresentada na Figura 3.1.a.

Etapa 3 – Foi preparada em um béquer uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) – 3 mol/L e pH 13 e mantida em agitação por 30 minutos. Enquanto isso, a solução com os íons metálicos foi levada a uma bureta e ajustada sobre o béquer contendo a solução básica em agitação. A bureta então foi aberta e a solução metálica começou a ser gotejada na solução básica, com velocidade de três gotas por segundo, ocorrendo a completa precipitação dos precursores hidróxido de lantânio e do hidróxido de níquel. O gotejamento ocorreu até toda a solução com os íons metálicos ser gotejada. Após isso, a solução formada com os hidróxidos permaneceu em agitação para homogeneização por 1 hora, com a solução precipitada apresentada na Figura 3.1.b.



Figura 3.1: a) Solução formada com a mistura dos nitratos de lantânio e níquel dissolvidos em água. b) solução contendo os hidróxidos após precipitados.

3.2 Síntese da perovskita com dopante

Para a síntese das perovskitas dopadas $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,01; 0,02$), os óxidos de irídio (IrO_2) e rutênio (RuO_2) foram utilizados como precursores. Os óxidos de irídio e rutênio se mostraram muito estáveis para solubilização por meio químico. Para utilizá-los como dopantes durante a síntese, realizamos a dispersão dos óxidos juntamente com a base precipitante (solução de NaOH), utilizando um ultrassom de ponteira modelo Sonics VCX-130 (Vibra Cell). Para isso, os óxidos de irídio e rutênio foram sonicados e dispersos em solução de hidróxido de sódio (NaOH 3 mol/L). Após a dispersão, a solução básica contendo os óxidos de Ir ou Ru seguiu para a etapa de precipitação, similar à ocorrida na etapa anterior (seção 3.1.1). A solução contendo os íons metálicos (nitratos de lantânio e níquel) foi gotejada na solução básica contendo o material dopante sob agitação, promovendo a formação dos hidróxidos com os óxidos de irídio ou rutênio dispersos (Figura 3.3).

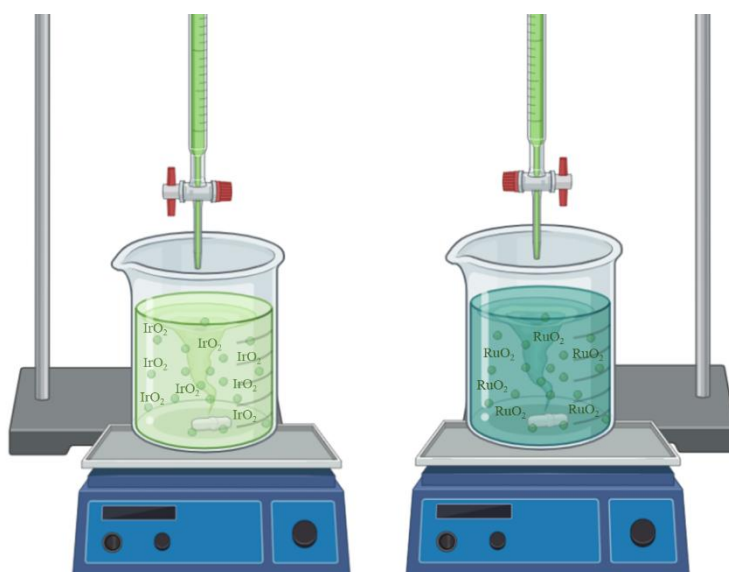


Figura 3.2: Esquema demonstrando os óxidos de irídio e rutênio dispersos em NaOH.

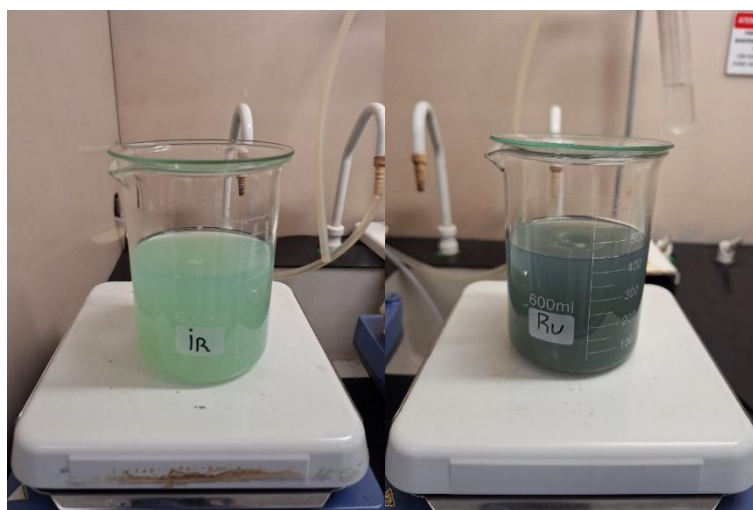


Figura 3.3: Hidróxidos de lantânio de níquel após precipitados em solução básica contendo óxido de irídio e rutênio.

3.3 Purificação dos pós

Após a precipitação dos precursores na síntese da perovskita pura (LaNiO_3), os precipitados foram levados para centrifugação a 10.000 rpm por 10 minutos e lavados com água deionizada para remoção dos íons Na^+ e NO_3^- , até a solução apresentar um pH próximo a 7 (Figura 3.4.a). Este processo de lavagem por centrifugação foi repetido por 5 vezes. Após a última centrifugação e remoção da água de lavagem, os pós foram transferidos para uma placa de vidro e secos em uma estufa a 100°C por 12 horas. Após

removidos da estufa, os pós foram desaglomerados em um almofariz e pistilo e, em seguida, peneirados para obtenção de uma granulometria homogênea (Figura 3.4.b).



Figura 3.4: a) Pó precursor da perovskita LaNiO_3 após centrifugação. b) Pó precursor da perovskita após desaglomerado em almofariz.

Para os pós dopados ($\text{LaNi}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$), observou-se visualmente a separação de fases no precipitado durante a centrifugação, com o óxido de irídio/rutênio se sedimentando dos precursores da perovskita. Devido a essa dificuldade, adotamos um método de lavagem alternativo para esses materiais: a filtração a vácuo. Foi utilizado um sistema de filtração a vácuo, utilizando um Kitasato acoplado a uma bomba a vácuo, um funil de Buchner e papel filtro qualitativo. O precipitado foi levado ao funil de Buchner contendo o papel filtro, foi filtrado e lavado com água deionizada até apresentar um pH próximo a 7. O precipitado se mostrou estável durante a lavagem com sistema de filtração, não sendo observada visível entre as fases. Após a filtração, o pó foi transferido para uma placa de vidro e seco em estufa (Figura 3.5), passando pelas mesmas etapas de secagem, moagem e peneiramento descritas para o pó de LaNiO_3 puro (Figura 3.6).

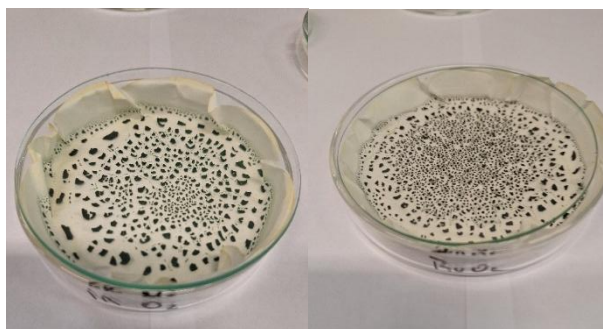


Figura 3.5: Pós precursores da perovskita dopada após filtrado e seco em estufa.



Figura 3.6: Pós precursores da perovskita dopada após seco e desaglomerado. Esquerda: dopado com óxido de irídio; Direita: dopado com óxido de rutênio.

3.4 Tratamento térmico

Foram realizados dois tipos de tratamento térmico nos pós sintetizados, utilizando um forno horizontal tubular da marca INTI, modelo FT-1200 (Figura 3.7). Os tratamentos térmicos foram realizados em duas etapas distintas:

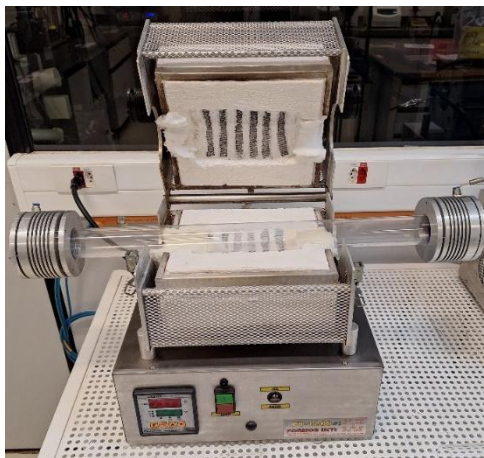


Figura 3.7: Forno tubular marca INTI, modelo FT-1200, juntamente com um tubo de quartzo utilizado para os tratamentos térmicos.

3.4.1 Calcinação sob atmosfera de oxigênio

Para a primeira etapa de tratamento térmico, foram utilizados os pós formados durante a etapa de precipitação. Os pós foram colocados em barcas de alumina e levados para calcinação em forno tubular sob fluxo contínuo de oxigênio a 10 mL/min por 4 horas. A rampa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min até a temperatura de calcinação, e o resfriamento ocorreu de forma natural dentro do forno após o

desligamento. O tratamento de calcinação sob atmosfera de oxigênio foi realizado em diferentes temperaturas, variando entre 600°C, 700°C, 800°C e 900°C, visando observar as diferenças morfológicas e estruturais e buscar a temperatura mais adequada para a formação da fase de interesse LaNiO_3 .

3.4.2 Tratamento térmico sob atmosfera redutora

Após a etapa de calcinação sob atmosfera de oxigênio, os pós foram submetidos ao tratamento térmico sob atmosfera redutora, visando a exsolução das nanopartículas. A atmosfera utilizada foi de gás hidrogênio diluído em nitrogênio (5% H_2 em N_2). O tempo definido para o tratamento foi de 1 hora, buscando a exsolução de nanopartículas dos dopantes. A rampa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min até a temperatura de tratamento, e o resfriamento ocorreu de forma natural dentro do forno após o desligamento. A temperatura utilizada para o tratamento redutor foi variada entre 200°C a 550°C, visando encontrar a temperatura que apresentasse o menor valor de sobrepotencial após o tratamento redutor. Essa faixa de temperatura foi selecionada baseado em estudos na literatura que indicam que a exsolução de nanopartículas metálicas em perovskitas ocorre de forma eficiente nesse intervalo. (29) Enquanto temperaturas abaixo de 200°C não fornecem energia térmica suficiente para difusão dos cátions e reestruturação cristalina, temperaturas acima de 550°C podem causar a degradação excessiva da perovskita, comprometendo a atividade catalítica e a estabilidade do material. (29)



Figura 3.8: Pós da perovskita LaNiO_3 dopada após os tratamentos térmicos.

3.5 Caracterização estrutural

As fases cristalinas dos pós sintetizados foram identificadas por difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro Bruker D8 Advance Eco com radiação Cu K α (λ = 0,154184 nm). Os dados de DRX foram coletados em uma faixa de 2θ , variando de 10° a 90° , com cerca de 1000 contagens e passos de $0,04^\circ$. A análise de fases e o refinamento para avaliar fases secundárias e tamanho do cristalito foi realizado utilizando o método de Rietveld, implementado no software DIFFRAC.TOPAS (Bruker). Os padrões experimentais de DRX empregados nos refinamentos de Rietveld foram adquiridos em uma faixa de 2θ variando de 10° a 90° , com cerca de 10.000 contagens e passos de $0,02^\circ$. Os parâmetros refinados para os pós avaliados foram o fator de escala, parâmetros de rede cristalina, parâmetros de forma do pico, fator de tensões internas, orientação preferencial e tamanho de cristalito. Os polinômios de Chebyshev de terceira ordem foram empregados para corrigir o background.

A variação da concentração dos dopantes na superfície foi analisada por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), utilizando um espectrômetro K-Alpha, da marca Thermo Scientific. As energias de ligação em todos os espectros foram calibradas em referência ao pico de C 1s (284,8 eV). Os espectros XPS foram analisados utilizando o software Advantage (Thermo Scientific).

3.6 Caracterização morfológica

A caracterização morfológica foi realizada nas amostras após a etapa de calcinação sob atmosfera de oxigênio e após a etapa de tratamento térmico sob atmosfera redutora, visando avaliar a exsolução das partículas. Essa foi realizada para avaliar o tamanho e forma das nanopartículas, bem como avaliar se o tratamento térmico foi efetivo para a exsolução das nanopartículas e sua possível distribuição pelo material. Para avaliação morfológica, foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Para a análise de MEV, o material foi analisado na forma de pó, depositado sobre fita de carbono. Para a análise de MET, as amostras foram preparadas por dispersão em isopropanol e gotejadas em grades de cobre com filme de carbono, depois secas à temperatura ambiente.

A análise de MEV foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura da Thermo Fischer Scientific, modelo QUANTA 650 FEG, equipado com um detector Oxford Instruments X-Max de 80 mm². As medidas de MET foram realizadas utilizando o JEOL, modelo JEM-2100F (200kV) no modo varredura (STEM), com detectores de campo claro (BF) e campo escuro de alto ângulo (HAADF). Os espectros foram adquiridos utilizando o detector Oxford X-MAX 80 TLE, distância de câmera 8cm, spot size 0.7nm.

3.7 Preparação dos filmes sobre eletrodo de carbono vítreo

Os filmes dos materiais sintetizados (LaNiO_3 , $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,00; 0,01; 0,02$)) foram preparados via drop-casting sobre eletrodos de carbono vítreo, para serem utilizados para as caracterizações eletroquímicas. Filmes dos óxidos comerciais de IrO_2 e RuO_2 também foram preparados para comparação. O eletrodo de carbono vítreo (Figura 3.9) foi escolhido para ser utilizado nas medidas por oferecer baixa interferência eletroquímica e boa condutividade elétrica, garantindo medições precisas e reproduzíveis. Além disso, sua superfície inerte e de fácil polimento permite a deposição controlada de filmes finos sem reações indesejadas. (39)

Para o preparo da suspensão a ser utilizada para produzir os filmes, 20 mg dos pós dos materiais (perovskitas e óxidos comerciais) foram dispersos em uma mistura de álcool isopropílico e água deionizada (proporção de 1:1 em volume), contendo 5% de Nafion® (Aldrich), para auxiliar na dispersão da suspensão e adesão do filme ao eletrodo, formando uma solução com concentração de 20 mg/mL (Figura 3.10). O volume de 8 μL da suspensão com o material disperso foi gotejado utilizando uma micropipeta sobre a superfície polida do eletrodo de carbono vítreo (área geométrica total de 0,196 cm²), e posteriormente seco em estufa a 60°C por 10 minutos.



Figura 3.9: Eletrodo de carbono vítreo.

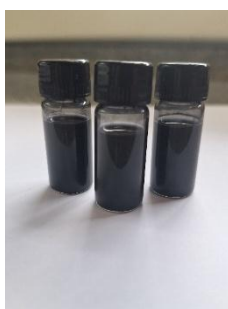


Figura 3.10: Solução de dispersão das perovskitas sintetizadas, contendo 20mg/mL.

3.8 Caracterização eletroquímica

A atividade electrocatalítica dos eletrodos com os materiais sintetizados e óxidos comerciais foi caracterizada por voltametria de varredura linear (VVL) e voltametria cíclica (VC), utilizando um potenciostato/galvanostato Eco Chemie Bv type III (Metrohm Autolab) em uma célula eletroquímica de três eletrodos composta por um eletrodo de trabalho (eletrodo de carbono vítreo com deposição dos materiais a serem analisados), um contra eletrodo (platina), um eletrodo de referência (Ag/AgCl em solução saturada de KCl – 3 mol L⁻¹) (Figura 3.11). O eletrólito utilizado foi uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol L⁻¹, preparada com água deionizada (Milli-Q, Merck Group) e NaOH grau analítico (Sigma-Aldrich). As medidas foram realizadas à temperatura do laboratório, de 20°C.

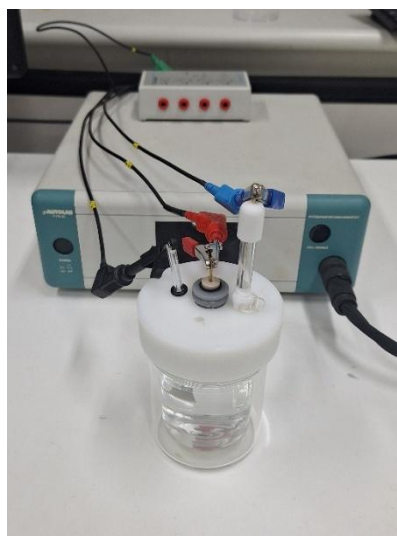


Figura 3.11: Potenciostato/galvanostato e célula utilizados para as medidas eletroquímicas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese perovskita LaNiO_3

Realizamos a calcinação do material precipitado nas temperaturas de 600°C, 700°C, 800°C e 900°C, todas por 4 horas, observando como a temperatura de calcinação influencia na estrutura do material e morfologia das partículas, visando otimizar a temperatura para formar o material com baixa presença de fases secundárias e morfologia adequada para aplicação em REO, com grãos dispersos e preservando sítios ativos na superfície. Não foi testado temperaturas acima de 900°C pois na literatura observamos a decomposição do LaNiO_3 formação de outras fases em temperaturas mais elevadas, como $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ e La_2NiO_4 . (25,40)

A Figura 4.1 apresenta os difratogramas realizado para investigar a estrutura dos pós calcinados em diferentes temperaturas, bem como o pó sem calcinação. O pó verde apresentou um difratograma característico de material amorfo, sem presença de picos cristalinos. A partir de 600°C, foi possível identificar a presença de fase cristalina, compatível com a ficha cristalográfica ICSD - 84933, referente ao sistema cristalino romboédrico de grupo espacial R-3c (nº 167), confirmando a formação da LaNiO_3 . A 600°C observa-se o alargamento dos picos, indicando a presença de cristalitos pequenos. Com o aumento da temperatura de calcinação, observou-se intensificação e afinamento dos picos de difração, indicando um aumento no tamanho dos cristais da fase LaNiO_3 .

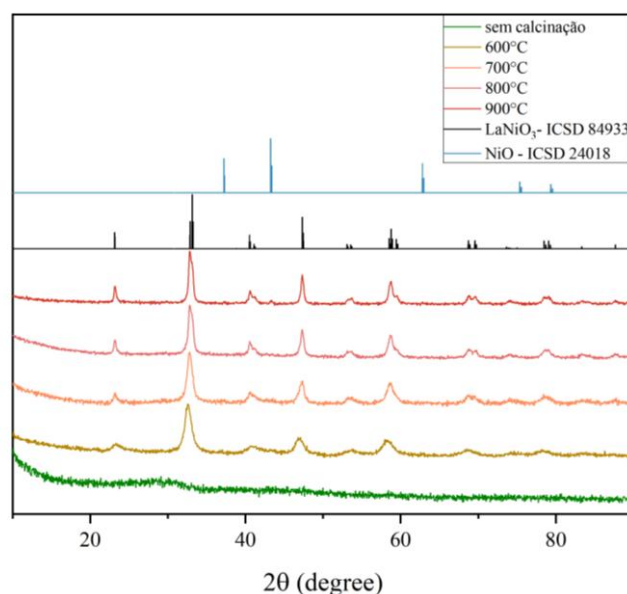


Figura 4.1: Difratogramas dos pós calcinados em diferentes temperaturas.

Para investigar a influência da temperatura de calcinação na possível presença de fases secundárias e tamanho médio de cristalito foi realizado o refinamento Rietveld dos difratogramas. A Figura 4.2 apresenta o refinamento para os pós calcinados a 600°C, 700°C, 800°C e 900°C, com o fitting e o erro relativo. A fração de fases secundárias obtidos através do refinamento e o tamanho dos cristalitos estão apresentados na Tabela 4.1. De acordo com o refinamento, é possível observar variações no tamanho de cristalitos com um aumento conforme o aumento da temperatura e uma melhora na cristalinidade do material, indicando uma formação mais completa da fase perovskita com a elevação da temperatura de calcinação. Não foi constatada uma presença considerável de fase secundária para os pós calcinados a 600°C, 700°C e 800°C. Para a temperatura de 900°C é possível observar pequenos picos de fase secundária característicos da fase NiO, identificados com a ficha cristalográfica ICSD - 024018.

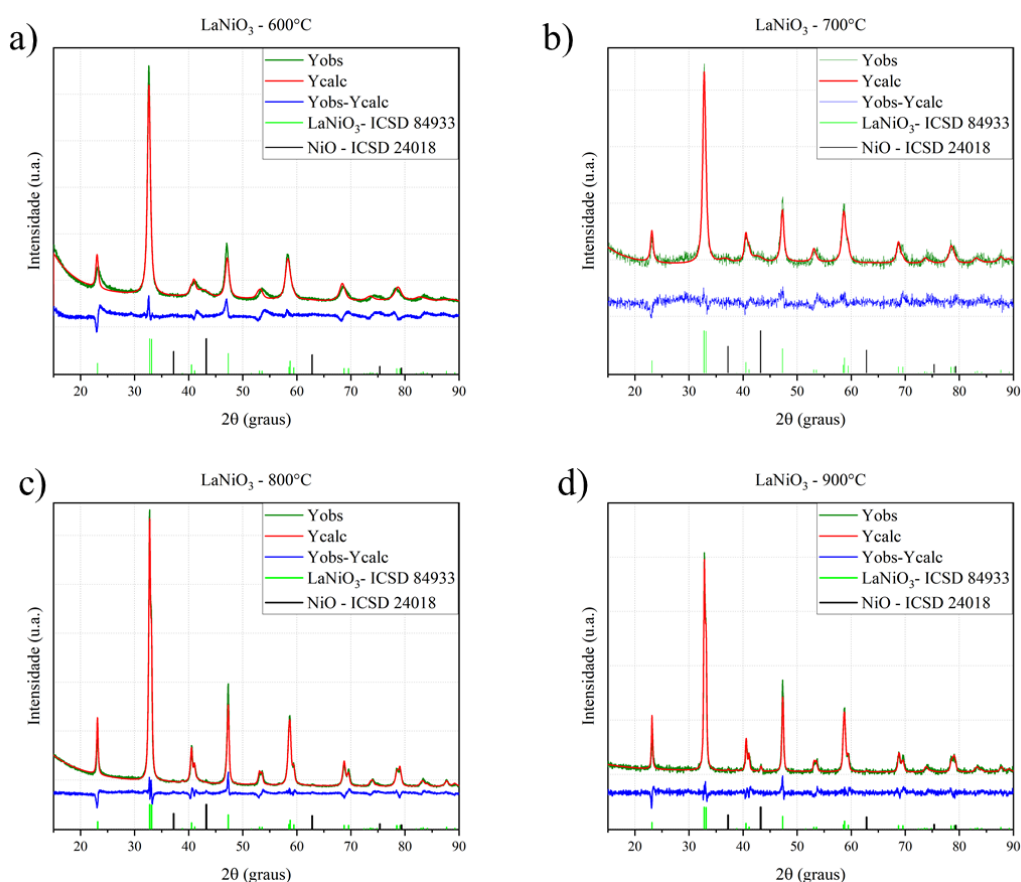


Figura 4.2: Gráficos dos refinamentos Rietveld calcinados em diferentes temperaturas (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C, (d) 900°C.

Tabela 4.1: Porcentagem de fases e tamanho médio de cristalito obtidos pelo refinamento de Rietveld para o material puro calcinado em diferentes temperaturas.

	% Fase (%)	Tamanho médio cristalito (nm)	χ^2	Rwp
LaNiO₃ 600°C			3,22	9,59
LaNiO ₃	100	20,34		
LaNiO₃ 700°C			1,46	7,8
LaNiO ₃	100	25,67		
LaNiO₃ 800°C			2,66	7,16
LaNiO ₃	100	28,39		
LaNiO₃ 900°C			1,30	6,74
LaNiO ₃	97,51	31,39		
NiO	2,49	29,66		

Para validar o tamanho de cristalito obtido pelo refinamento de Rietveld, realizou-se uma análise complementar a partir do difratograma de raios X utilizando a equação de Scherrer, analisando os cinco picos de maior intensidade para cada difratograma. Esta equação permite estimar o tamanho médio dos cristalitos a partir do alargamento dos picos de difração, relacionando a largura à meia altura (FWHM, Full Width at Half Maximum) com as dimensões do domínio cristalino. A fórmula é expressa pela Equação 3:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

onde D representa o tamanho do cristalito, K é um fator de forma adimensional (~0,9 para esferas), λ é o comprimento de onda da radiação incidente, β é o alargamento instrumentalmente corrigido do pico (em radianos) e θ corresponde ao ângulo de Bragg. Os valores calculados para cada amostra estão apresentados na Tabela 4.2. Os resultados evidenciam um aumento progressivo no tamanho dos cristalitos em função da elevação da temperatura de calcinação. Este comportamento é atribuído ao fornecimento de energia térmica suficiente para promover a difusão atômica e a reorganização estrutural, favorecendo a coalescência de cristais menores. Essa tendência é coerente com os dados obtidos pelo refinamento de Rietveld, confirmando a relação direta entre a temperatura de calcinação e o tamanho dos cristalitos do material.

Tabela 4.2: Tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer para o LaNiO₃ puro calcinado em diferentes temperaturas.

Temperatura	600°C	700°C	800°C	900°C
Tamanho de cristalito (nm)	6,2	10,3	15,0	17,4

A diferença entre os valores de tamanho de cristalito obtidos pela Equação de Scherrer e pelo Refinamento Rietveld pode ser atribuída aos diferentes princípios e métodos de cálculo empregados por cada técnica. A Equação de Scherrer considera apenas o alargamento dos picos de difração devido ao tamanho do cristalito, enquanto o Refinamento Rietveld leva em conta outros fatores, como microdeformação e efeitos instrumentais.

Em seguida, foi realizada a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para avaliar a morfologia das partículas do material calcinado em diferentes temperaturas. A Figura 4.3 apresenta as imagens, onde podemos observar a variação da forma das partículas em função da temperatura de calcinação.

As amostras calcinadas apresentaram partículas com formato equiaxial. Observou-se também a formação de contornos de grão conectando as partículas, sendo que o número desses pescoços aumentou com a elevação da temperatura de calcinação. Esse fenômeno pode ser atribuído ao aumento da difusão atômica em temperaturas mais elevadas, favorecendo a sinterização e densificação do material.

A formação de pescoços interpartículas e a densificação do material, observadas por MEV, são consistentes com o aumento do tamanho de cristalito observado por DRX. Esses resultados indicam que a temperatura de calcinação desempenha um papel crucial na microestrutura e, conseqüentemente, nas propriedades do material.

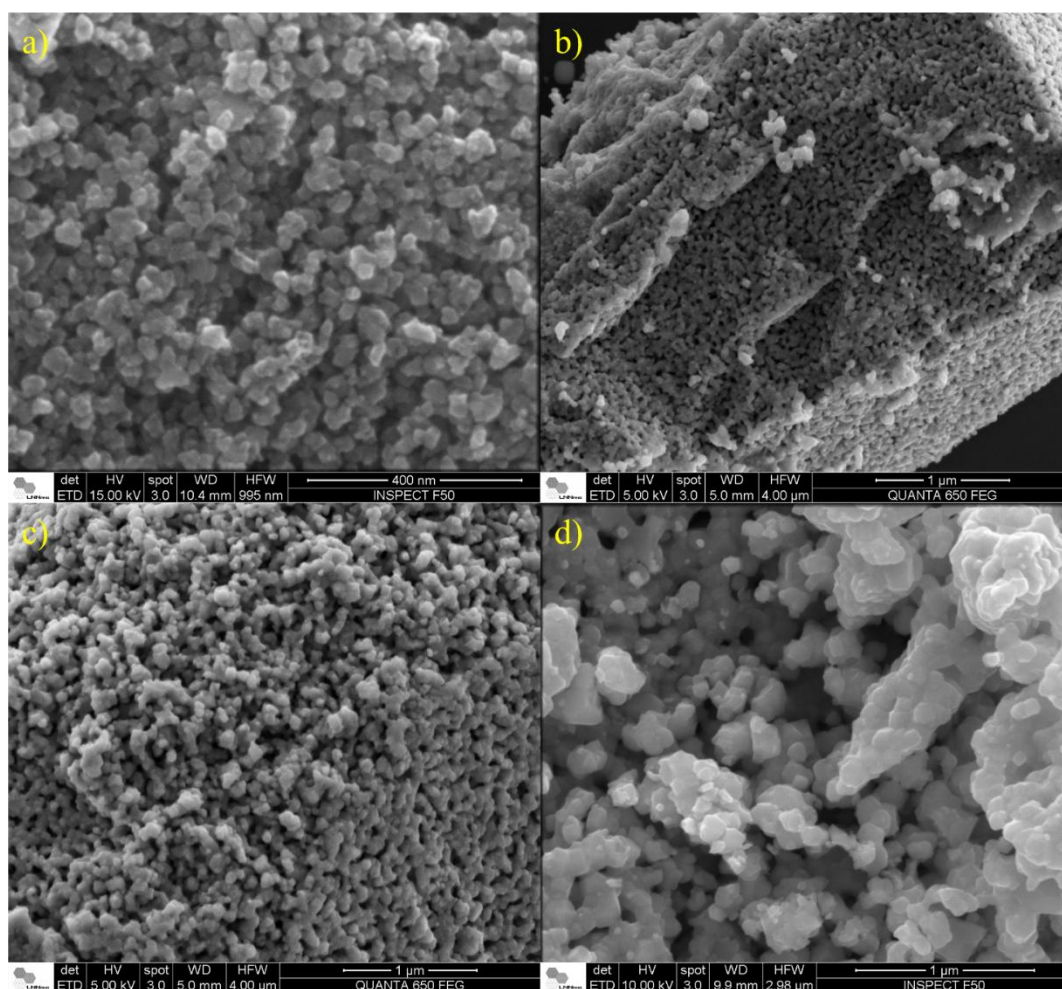


Figura 4.3: Imagem de MEV para os pós calcinados em: a) 600°C, b) 700°C, c) 800°C e d) 900°C.

Através das análises, observamos que as temperaturas de abaixo de 900°C apresentaram a fase perovskita de forma pura, sem a presença de fases secundárias, tornando ideal para o estudo. Observamos que a temperatura de 800°C apresenta maiores tamanho de cristalitos, evidenciados pelo afinamento e melhor definição dos picos de difração. Pelo MEV observamos que a 900°C as partículas começaram a apresentar uma pré-sinterização, com uma aglomeração e maior densificação das partículas, enquanto a 800°C elas aparentam estar melhor distribuídas e mais dispersa. Pelas características de boa dispersão das partículas, formação da fase de maneira pura sem presença de fases secundárias e maior cristalinidade, indicada pelo difratograma, optamos por seguir os estudos utilizando como temperatura de calcinação a temperatura de 800°C.

4.2 Otimização da temperatura de tratamento redutor

Após obter a temperatura de formação da fase LaNiO_3 , iniciamos a etapa de tratamento térmico em atmosfera redutora. Antes de realizarmos o tratamento dos pós dopados com objetivo da exsolução das partículas, realizamos um estudo para otimizar a temperatura de tratamento em atmosfera redutora, avaliando como a perovskita LaNiO_3 iria se comportar em diferentes temperaturas de tratamento térmico, buscando a temperatura ideal para o tratamento dos pós após dopagem. Após tratado, esse material foi avaliado por voltametria linear, a fim de observar o comportamento do material para REO com a variação das temperaturas. As medidas foram realizadas em amostras puras de LaNiO_3 tratadas em atmosfera redutora por 1h em temperaturas que variaram entre 200°C a 550°C , variando de 50 em 50 graus. As medidas foram realizadas em solução $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ e todos os potenciais foram corrigidos para se referir ao Eletrodo de Hidrogênio Padrão (EHP), que é uma referência eletroquímica cujo potencial depende do pH da solução, utilizando a equação 4. (41)

$$E_{\text{EHP}} = E_{\text{medido}} + (0,059 \cdot \text{pH}) + E_{\text{referência}} \quad (4)$$

Onde:

- E_{EHP} é o potencial corrigido em relação ao eletrodo de hidrogênio padrão.
- E_{medido} é o potencial obtido experimentalmente.
- $E_{\text{referência}}$ é o potencial padrão do eletrodo de referência Ag/AgCl (3 M KCl) em relação ao eletrodo de hidrogênio padrão, cujo valor é $+0,1976 \text{ V}$.
- $0,059 \cdot \text{pH}$ é a correção para pH, necessária para converter para a escala EHP, considerando que o eletrodo de hidrogênio apresenta dependência com o pH da solução. No presente trabalho, foi utilizado como eletrólito uma solução de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$, cujo pH é aproximadamente 13,7.

A Figura 4.4 exibe as curvas de voltametria de varredura linear da perovskita LaNiO_3 tratada em atmosfera redutora em diferentes temperaturas. Nas temperaturas mais baixa (200°C e 250°C), observou-se uma atividade semelhante a do material não tratado termicamente em atmosfera redutora. A 300°C , é possível observar uma melhora na atividade catalítica, evidenciada pelo deslocamento da curva para potenciais mais baixos, com um valor de densidade de corrente a 10 mA cm^{-2} atingido em um potencial reduzido, sendo esse um valor utilizado como referência para avaliação do desempenho

do material para REO. Acima de 300°C, observa-se uma tendência oposta: as curvas se deslocaram para potenciais mais altos, indicando uma degradação progressiva da atividade eletrocatalítica. Em temperaturas elevadas (500°C e 550°C), o material não chegou a atingir a densidade de corrente em 10 mA cm⁻² na faixa de potencial analisado, demonstrando uma diminuição considerável na atividade, inviabilizando a sua aplicação em nosso estudo.

Essa redução de performance com o aumento da temperatura pode estar associada à degradação da estrutura da perovskita. O tratamento térmico de LaNiO₃ em atmosfera redutora promove inicialmente a exsolução de NiO, mas também induz a formação de vacâncias de oxigênio e em temperaturas mais elevadas ocorre a decomposição da perovskita, formando outras fases como La₂O₃ e NiO. (42) A mudança da estrutura perovskita, que apresenta alta eficiência catalítica, pode explicar a queda na atividade para REO. Assim, os resultados sugerem que a temperatura de 300°C pode representar um equilíbrio entre modificação superficial e preservação da estrutura do material.

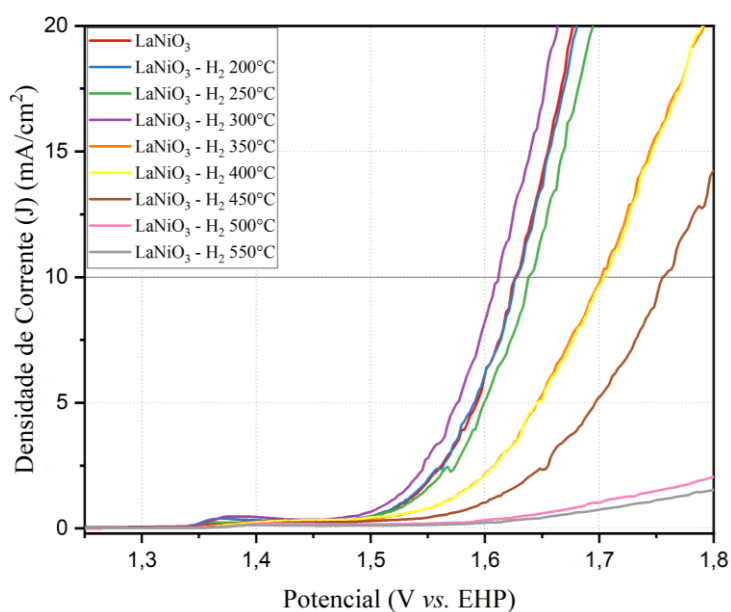


Figura 4.4: Curvas de densidade de corrente (J) pelo potencial (V vs. EHP) do LaNiO₃ tratado em atmosfera redutora em diferentes temperaturas, medido a velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ em solução de NaOH 1 mol L⁻¹.

4.3 Caracterização da perovskita LaNiO_3 pura e dopada com Ir e Ru: Efeitos do tratamento em atmosfera redutora

Após otimizadas as temperaturas de calcinação para formação da fase e de tratamento em atmosfera redutora, foi sintetizado o material dopado com 1% e 2 % de irídio e rutênio. Após sintetizado, o material dopado foi calcinado a 800°C por 4 horas para formação da fase e parte dele foi tratado termicamente em atmosfera redutora, a 300°C por 1h, visando a exsolução das partículas. Após preparado, o material foi analisado por difratometria de raios-X (DRX) para avaliação das fases formadas e variações estruturais após tratado em atmosfera redutora, espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) avaliando as posições dos picos de alta resolução do irídio e do rutênio, para observar as como a variações da concentração dos dopantes e o tratamento em atmosfera redutora influenciam a presença dos elementos na superfície do material; voltametria linear (VL) e voltametria cíclica (VC) para observar a atividade catalítica do material e o valor do sobrepotencial, usado para avaliar o desempenho do material para REO, e analisar como o tratamento redutor e a concentração de dopantes variam esses valores; e por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para avaliar as partículas antes e após o tratamento térmico em atmosfera redutora, visando a exsolução, bem como a concentração de elementos em regiões da superfície do material.

4.3.1 Caracterização estrutural da série de pós

A Figura 4.5 apresenta os difratogramas de raios X dos pós de LaNiO_3 calcinados a 800°C por 4 horas (Figura 4.5a) e do pó tratado em atmosfera redutora a 300°C por 1 hora (Figura 4.5b), avaliados pelo refinamento Rietveld. A presença de fases secundárias e o tamanho médio de cristalito foram identificados pelo refinamento e estão apresentados na Tabela 4.3. Antes do tratamento, o padrão de difração indicou a formação da fase perovskita LaNiO_3 , com estrutura cristalina romboédrica identificada com a ficha cristalográfica ICSD nº 84933, sem a presença de fases secundárias. Após o tratamento em atmosfera redutora, o padrão de difração não apresentou variações significativas, indicando que o tratamento redutor pra o material puro e sem dopagem

não impacta em mudanças estruturais visíveis pelo difratograma.

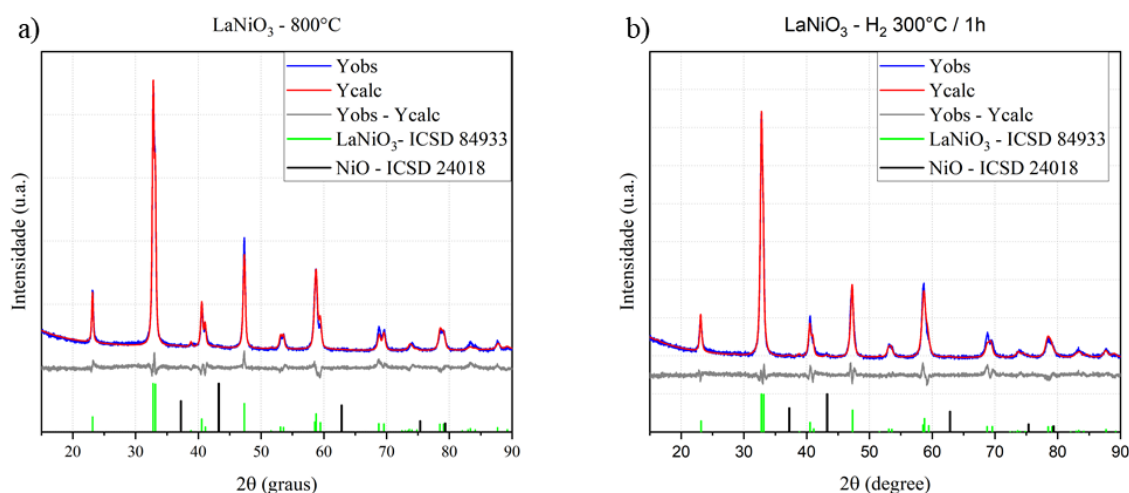


Figura 4.5: Difratoograma de raios X dos pós de LaNiO_3 puro calcinado a 800°C por 4 horas e após tratamento redutor em atmosfera de H_2 a 300°C por 1 hora.

Tabela 4.3: Porcentagem de fases e tamanho médio de cristalito obtidos pelo refinamento de Rietveld dos pós de LaNiO_3 puro antes e após o tratamento redutor.

	% Fase (%)	Tamanho médio cristalito (nm)	χ^2	Rwp
LaNiO_3 800°C			1,79	6,03
LaNiO_3	100	28,49		
LaNiO_3H_2 300°C/1h			1,73	6,49
LaNiO_3	100	28,55		

A Figura 4.6 apresenta os difratogramas de raios X analisados por refinamento Rietveld para os pós de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$, dopado com 1% e 2% de rutênio, calcinados a 800°C (Figuras 4.6a e 4.6c), e após tratados em atmosfera redutora a 300°C por 1 hora (Figuras 4.6b e 4.6d). Os tamanhos de cristalitos e frações de fases secundárias obtidos pelo refinamento estão apresentados na Tabela 4.4.

Antes de ocorrer o tratamento em atmosfera redutora, tanto o material com 1% quanto o com 2% apresentaram a formação da fase perovskita LaNiO_3 sem a presença de fases secundárias, assim como o material puro sem dopagem. Após o tratamento redutor, é possível observar uma variação nos picos de difração, com o alargamento e

mudança de formato de alguns picos, mais evidenciado para o material dopado com 2% de Ru. Foi encontrada a formação de uma nova fase, o $\text{LaNiO}_{2,5}$, identificada com a ficha cristalográfica ICSD nº 82954. A estrutura $\text{LaNiO}_{2,5}$ é uma estrutura derivada da perovskita LaNiO_3 , porém com deficiência de oxigênio. Essa mudança ocorreu pelo tratamento em atmosfera redutora, onde o oxigênio é removido da estrutura cristalina, levando a formação de vacâncias de oxigênio e a reorganização estrutural do material. Quanto a proporção de fases, o material com 2% de rutênio apresentou uma maior porcentagem da fase $\text{LaNiO}_{2,5}$, indicando que a concentração de Ru favorece a degradação da perovskita em atmosfera redutora, podendo estar relacionado com uma instabilidade estrutural induzida pela maior quantidade de dopante. Além disso, não é possível observar fases características que indiquem a exsolução de Ru na estrutura.

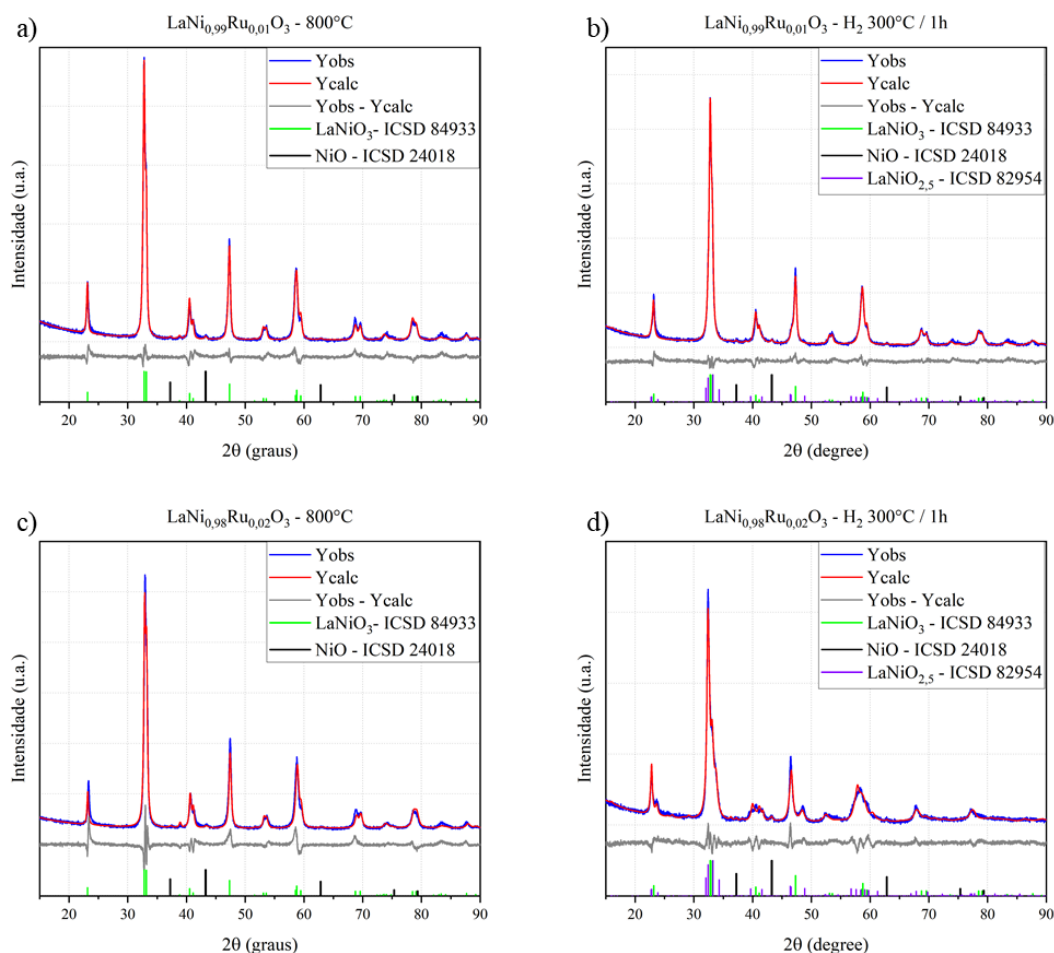


Figura 4.6: Difratomogramas de raios X dos pós de LaNiO_3 dopado com 1% e 2% de rutênio antes e após tratamento redutor a 300°C por 1 hora.

Tabela 4.4: Parâmetros cristalográficos obtidos pelo refinamento Rietveld dos pós de LaNiO_3 dopados com 1% e 2% de rutênio, antes e após o tratamento redutor.

	% Fase (%)	Tamanho médio cristalito (nm)	χ^2	Rwp
$\text{LaNi}_{0,99}\text{Ru}_{0,01}\text{O}_3$ 800°C				
LaNiO_3	100	35,20	1,95	6,47
$\text{LaNi}_{0,99}\text{Ru}_{0,01}\text{O}_3\text{H}_2$ 300°C/1h				
LaNiO_3	69,08	33,81	1,82	5,90
$\text{LaNiO}_{2,5}$	30,92	31,43		
$\text{LaNi}_{0,98}\text{Ru}_{0,02}\text{O}_3$ 800°C				
LaNiO_3	100	34,39	2,84	9,23
$\text{LaNi}_{0,98}\text{Ru}_{0,02}\text{O}_3\text{H}_2$ 300°C/1h				
LaNiO_3	21,08	34,88	1,73	5,70
$\text{LaNiO}_{2,5}$	78,92	35,87		

A Figura 4.7 apresenta os difratogramas de raios X analisados por refinamento Rietveld para os pós de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_3$, dopado com 1% e 2% de irídio, calcinados a 800°C (Figuras 4.7a e 4.7c), e após tratados em atmosfera redutora a 300°C por 1 hora (Figuras 4.7b e 4.7d). O tamanho de cristalito e frações de fases secundárias obtidos pelo refinamento estão apresentados na Tabela 4.5.

Assim como para o material dopado com rutênio, os pós dopados com irídio apresentaram antes do tratamento em atmosfera redutora a formação da fase perovskita LaNiO_3 sem a presença de fases secundárias. Após tratamento sob atmosfera redutora (Figuras 4.7b e 4.7d) observa-se, assim como no material dopado com rutênio, uma redução da fase perovskita, com formação da fase $\text{LaNiO}_{2,5}$. A amostra dopada com 2% de irídio apresentou uma maior formação da fase decomposta da perovskita, indicando que o aumento da quantidade de irídio favorece a redução da estrutura sob atmosfera de hidrogênio. Não foi possível observar a formação de picos característicos de irídio exsolvido.

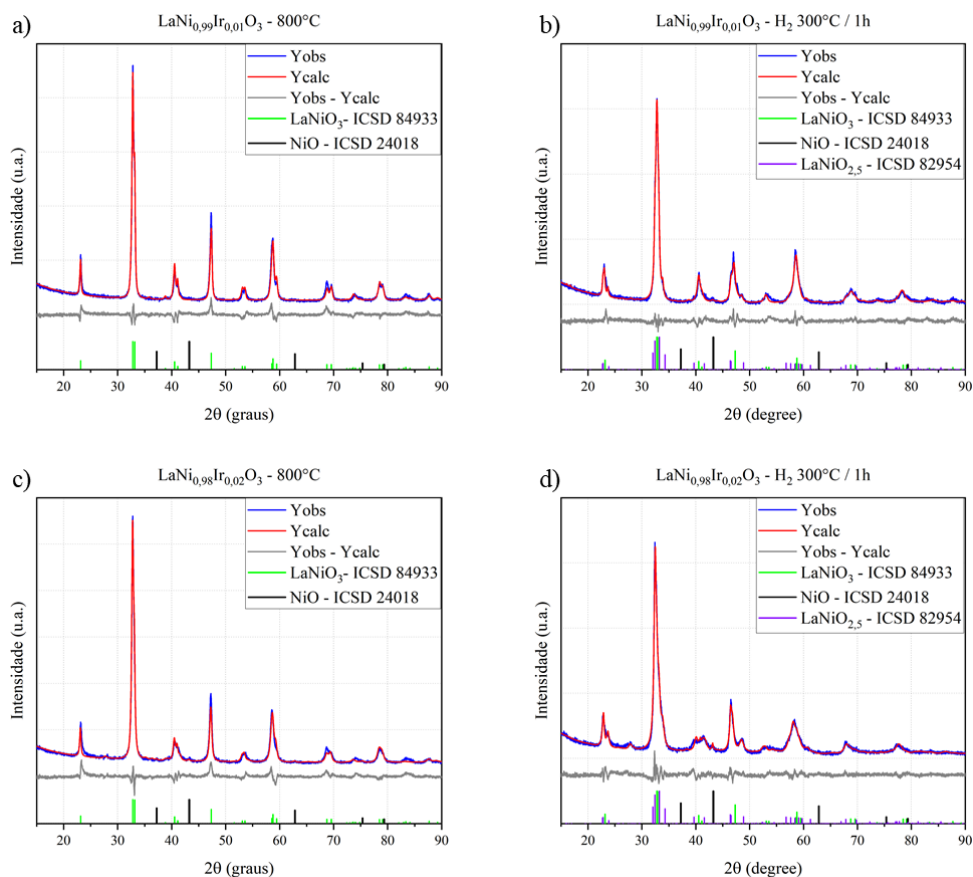


Figura 4.7: Difratogramas de raios X dos pós de LaNiO_3 dopado com 1% e 2% de irídio antes e após tratamento redutor a 300 °C por 1 hora.

Tabela 4.5: Tamanho de cristalito e porcentagem de fase secundária obtidos pelo refinamento Rietveld dos pós de LaNiO_3 dopados com 1% e 2% de irídio, antes e após o tratamento redutor.

	% Fase (%)	Tamanho médio cristalito (nm)	χ^2	Rwp
$\text{LaNi}_{0.99}\text{Ir}_{0.01}\text{O}_3$ 800°C				
LaNiO_3	100	36,39	2,03	7,11
$\text{LaNi}_{0.99}\text{Ir}_{0.01}\text{O}_3\text{H}_2$ 300°C/1h				
LaNiO_3	76,50	35,87	1,81	6,21
$\text{LaNiO}_{2.5}$	23,50	35,49		
$\text{LaNi}_{0.98}\text{Ir}_{0.02}\text{O}_3$ 800°C				
LaNiO_3	100	35,96	2,45	7,94
$\text{LaNi}_{0.98}\text{Ir}_{0.02}\text{O}_3\text{H}_2$ 300°C/1h				
LaNiO_3	39,08	35,87	1,93	6,16
$\text{LaNiO}_{2.5}$	60,92	35,58		

Uma análise comparativa entre os difratogramas do LaNiO_3 puro e dopado com rutênio e irídio mostra que pequenas modificações na composição impactam fortemente a estabilidade estrutural e comportamento sob atmosfera redutora. A análise mostrou que a perovskita LaNiO_3 dopada com Ru (1-2% em mol) e Ir (1-2% em mol) apresentaram similar comportamentos quando reduzida, levando a sua parcial degradação e formação de nova fase perovskita. A perovskita LaNiO_3 pura não apresentou indícios da formação de outra fase após o tratamento em atmosfera redutora. A formação da fase $\text{LaNiO}_{2,5}$ indica que a dopagem da perovskita com metais como Ru e Ir altera de maneira significativa a resposta do LaNiO_3 em ambientes redutores, variando a formação da fase conforme a sua concentração dos dopantes.

Para uma avaliação complementar da dopagem na estrutura do material, uma avaliação da superfície do material através de XPS foi realizada. Foi avaliado a posição dos picos de alta resolução para o irídio 4d e para o rutênio 3p. Para a avaliação de ambos, foi realizada a análise para o material puro e para o material dopado com 1% e 2%, avaliando possíveis variações da concentração na superfície do material calcinado a 800°C e após tratado em atmosfera redutora.

A Figura 4.8 apresenta os espectros de alta resolução referentes à região do Ru 3p, permitindo avaliar a presença e o comportamento superficial do rutênio no material analisado. Para o composto puro de LaNiO_3 , sem dopagem (Figuras 4.8a e 4.8b), não se observa sinal correspondente ao elemento, esperado devido à ausência na composição.

Esses espectros foram incluídos para auxiliar como referência, servindo como um padrão de comparação com o material dopado. Considerando as baixas concentrações de dopagem utilizadas (1 e 2% em mol), essa comparação se mostrou necessária para auxiliar a distinguir o aparecimento de sinal atribuído ao Ru.

As Figuras 4.8c e 4.8d correspondem ao material dopado com 1% em mol de rutênio, antes e após ao tratamento em atmosfera redutora, respectivamente. Na figura 9c é possível observar a presença de picos discretos na região de $\sim 460\text{eV}$ e $\sim 480\text{eV}$, atribuídos aos orbitais Ru $3p_{3/2}$ e Ru $3p_{1/2}$, indicando a incorporação do dopante na estrutura. Após o tratamento redutor (Figura 4.8d) não se observa-se uma variação significativa na intensidade desses picos que possa indicar o aumento da concentração do elemento na superfície do material. Apesar da confirmação qualitativa da presença do elemento, a baixa intensidade do sinal dificulta uma análise quantitativa precisa,

devido à baixa concentração superficial do dopante. Ainda assim, a detecção dos picos confirma que o rutênio está presente no material antes e após o tratamento redutor.

As Figuras 4.8e e 4.8f apresentam os espectros das amostras dopadas com 2% em mol de rutênio, também antes e após o tratamento redutor. É possível observar a presença dos mesmos picos anteriores, nas regiões em torno de $\sim 460\text{eV}$ e $\sim 480\text{eV}$. Comparadas com as amostras dopadas com 1%, é possível notar um aumento na intensidade dos picos, evidenciando uma maior concentração de rutênio na superfície do material. Após o tratamento redutor (Figura 4.8f) novamente observamos que não houve variação significativa na intensidade do sinal que possa indicar a segregação de elementos na superfície. Esses resultados confirmar qualitativamente a incorporação do rutênio nas amostras dopadas e apontam que sua concentração superficial está relacionada com a concentração de dopante.

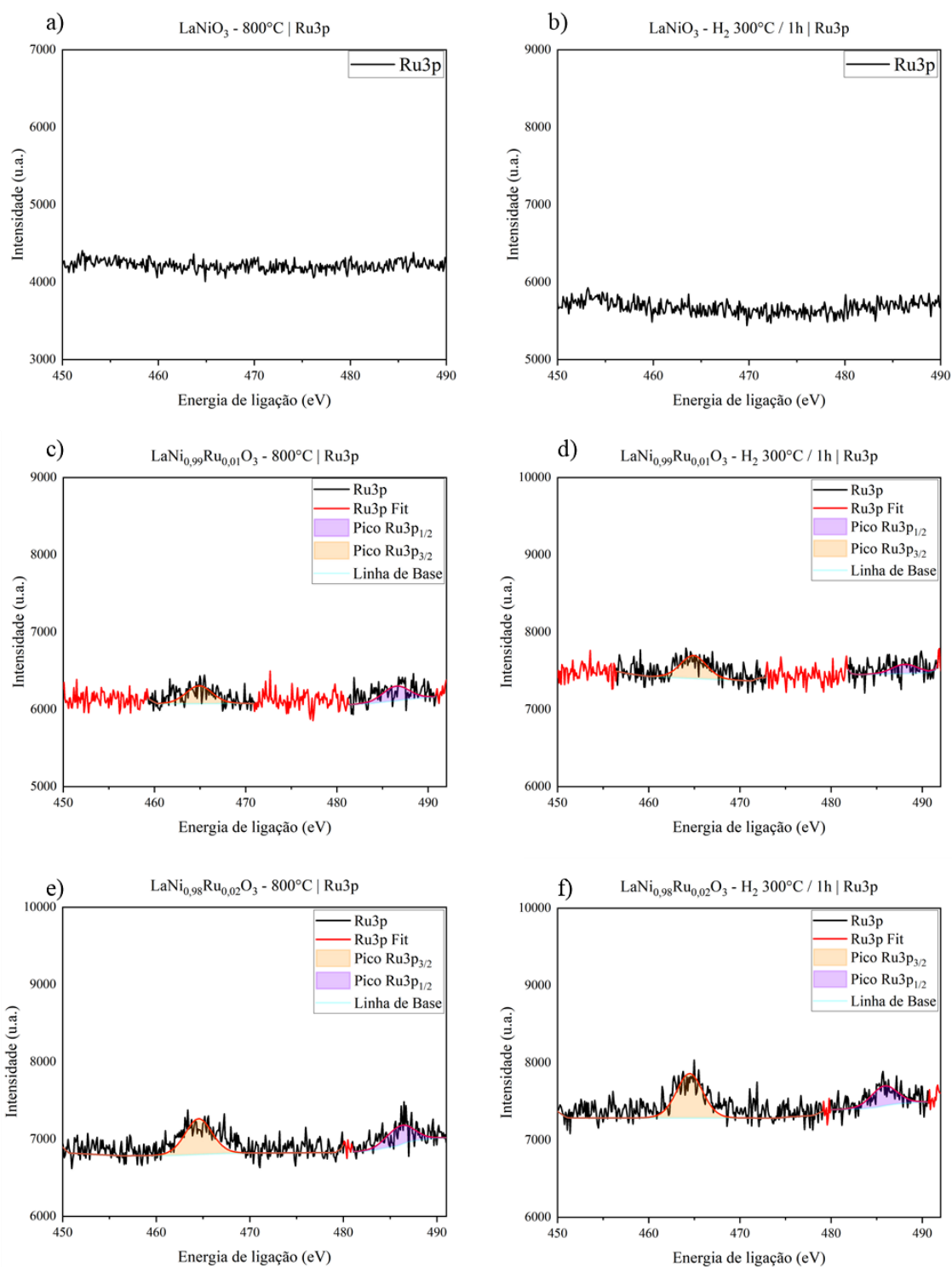


Figura 4.8: Espectros XPS de alta resolução de Ru 3p para os pós de LaNiO_3 puro, dopado com 1% e 2% em mol de Ru, calcinados a 800°C e tratados em atmosfera redutora a 300°C por 1h.

A Figura 4.9 apresenta os espectros de alta resolução correspondentes à região do Ir 4d, a fim de analisar a presença de irídio na superfície das amostras. Assim como para o rutênio, foi incluída a análise da região no material puro (LaNiO_3), sem dopagem de irídio, antes e após o tratamento em atmosfera redutora (Figuras 4.9a e 4.9b). Em ambos os casos, não se observa sinal característico do Ir 4d, como esperado para um material isento de irídio. Esses espectros também serviram como referência de comparação com as amostras dopadas, visto a necessidade devido à baixa concentração do dopante.

As Figuras 4.9c e 4.9d apresentam os espectros para a amostra dopada com 1% em mol de Ir, antes e após o tratamento em atmosfera redutora, respectivamente. Antes do tratamento (Figura 4.9c) é possível identificar picos nas regiões de $\sim 300\text{eV}$ e $\sim 315\text{eV}$, sendo esses relativos ao Ir $4d_{5/2}$ e Ir $4d_{3/2}$, confirmando a presença do irídio na superfície do material. Após o tratamento térmico (Figura 4.9d), observa-se uma variação sutil na intensidade dos picos, mas não significativa para indicar a exsolução do material.

As Figuras 4.9e e 4.9f apresentam os espectros da amostra dopada com 2% em mol de Ir, antes e após o tratamento redutor, respectivamente. Os picos de Ir $4d_{5/2}$ e Ir $4d_{3/2}$ tornam-se mais intensos em comparação com a amostra com 1% de dopagem, mostrando um aumento na presença do elemento na superfície do material com o aumento na concentração do dopante. Para a amostra dopada com 2% não se observa variação significativa que possa indicar a exsolução do elemento.

Embora uma análise quantitativa precisa da concentração superficial seja dificultada pela baixa concentração dos dopantes, os resultados qualitativos indicam uma influência da concentração de dopantes na quantidade do elemento encontrado na superfície do material. Para ambos os elementos observamos que a intensidade do sinal aumentou com o aumento da concentração do dopante. Também foi observado para todas as amostras que o tratamento em atmosfera redutora a 300°C por 1 hora não representou variações na concentração de elemento na superfície, indicando que por XPS não foi possível observar a exsolução dos elementos de interesse.

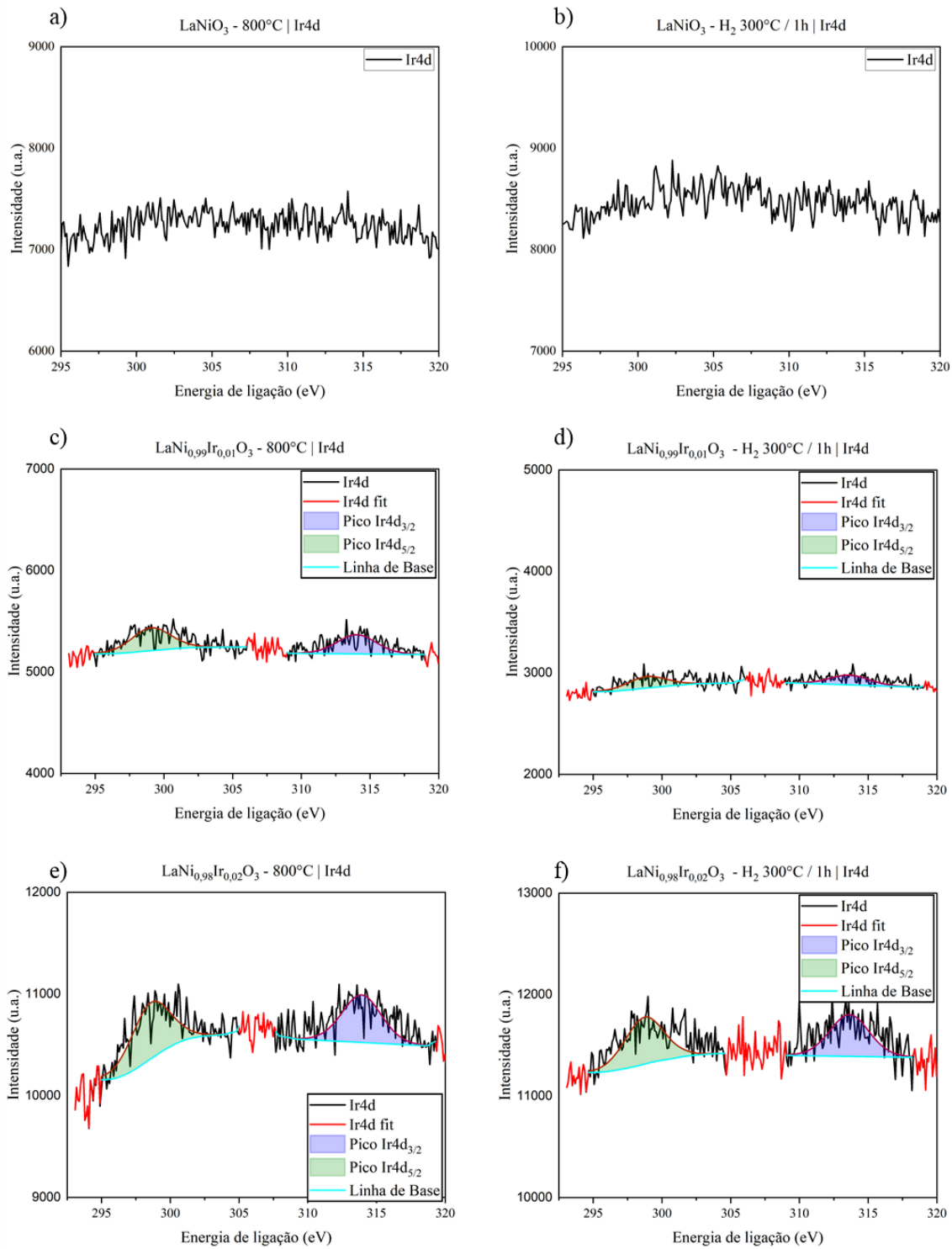
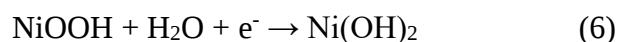


Figura 4.9: Espectros XPS de alta resolução de Ir 4d para os pós de LaNiO_3 puro, dopado com 1% e 2% em mol de Ir, calcinados a 800°C e tratados em atmosfera redutora a 300°C por 1h.

4.3.2 Caracterização eletroquímica da série de pós

A Figura 4.10 apresenta as curvas de voltametria linear (Figura 4.10a) e voltametria cíclica (Figura 4.10b) para o LaNiO_3 , comparando o material sem tratamento e após tratamento térmico em atmosfera redutora. Na voltametria linear, observa-se o material sem tratamento apresentou uma melhor atividade para a OER, indicado pela curva mais à esquerda. Ambos os materiais apresentaram um pico anódico situado em $\sim 1,35$ V vs. EHP.

Para uma melhor avaliação desse pico foi realizada a medida de voltametria cíclica (Figura 4.10.b), em uma janela de potencial de 1,2 a 1,5 V vs. EHP. A voltametria cíclica mostrou a presença de picos redox em ambas as amostras, em posições e intensidades similares, sugerindo que o tratamento redutor não altera significativamente a natureza desses picos. O pico anódio, encontrado em $\sim 1,35$ V vs. EHP, é atribuído a oxidação de Ni(OH)_2 para NiOOH , apresentado na equação 5, associado ao par redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$. Enquanto o pico catódico, encontrado em $\sim 1,30$ V vs. EHP, é relacionado com a redução reversa do NiOOH para Ni(OH)_2 , apresentado na equação 6. (43)



Os potenciais onset, que são o potencial onde ocorre variação abrupta da inclinação da curva e indica o início da REO, ocorreram entre 1,5 e 1,55 V vs. EHP, sugerindo que a reação de oxidação da hidroxila ocorreu na superfície dos materiais após a oxidação de Ni^{2+} para Ni^{3+} . O menor potencial onset foi registrado para o material após tratamento em atmosfera redutora, sugerindo uma melhora durante o tratamento em H_2 favorecendo a REO.

Os valores de sobrepotencial (η) dos eletrocatalisadores foram calculados para uma densidade de corrente a 10 mA cm^{-2} , usando a equação (7). (41,44)

$$\eta = E_{\text{EHP}} - 1,23 \text{ V} \quad (7)$$

A partir desta equação foram estimados os seguintes valores de sobrepotencial: 396 mV para a amostra de LaNiO_3 sem tratamento e 381 mV para a amostra de LaNiO_3

tratada em atmosfera redutora. Essa diminuição no valor do sobrepotencial ressalta uma maior eficiência catalítica para o material sem dopagem após tratamento redutor.

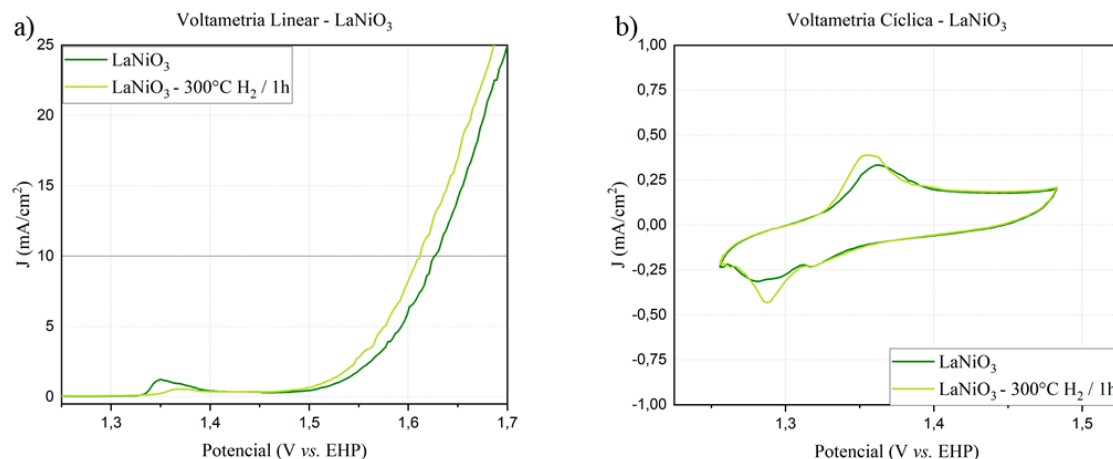


Figura 4.10: (a) Voltametria linear e (b) voltametria cíclica para o LaNiO_3 calcinado a 800°C e para o material tratado em atmosfera redutora.

A Figura 4.11 apresenta as curvas de voltametria linear e voltametria cíclica para o LaNiO_3 dopado com 1% e 2% de rutênio, comparando os materiais antes e após o tratamento em atmosfera redutora, além do óxido de rutênio puro (RuO_2) como referência. Na voltametria linear (Figura 4.11a), o RuO_2 exibe uma curva deslocada para potenciais mais baixos, confirmando sua alta eficiência como catalisador para REO. Para os materiais dopados, observa-se que a amostra com 1% de rutênio tratada em H_2 apresenta um deslocamento para menores potenciais em comparação com o material sem tratamento, indicando melhora na atividade catalítica. Em contraste, a dopagem com 2% de Ru não beneficiou o material após o tratamento, sugerindo que concentrações maiores podem induzir efeitos adversos em atmosfera redutora.

Na voltametria cíclica (Figura 4.11b), os materiais dopados com 1% de Ru exibem picos redox em $\sim 1,35$ V (anódico) e $\sim 1,30$ V (catódico), sem deslocamento significativo em relação ao LaNiO_3 puro (Figura 5.11b). Já para a dopagem com 2% de Ru, o material apresenta modificação do formato e diminuição da intensidade.

Os valores de η calculados seguem a ordem: RuO_2 (272,9 mV) < $\text{LaNi}_{0,99}\text{Ru}_{0,01}\text{O}_3$ tratado (335,7 mV) < $\text{LaNi}_{0,99}\text{Ru}_{0,01}\text{O}_3$ não tratado (354,1 mV) < $\text{LaNi}_{0,98}\text{Ru}_{0,02}\text{O}_3$ não tratado (401,7 mV) < $\text{LaNi}_{0,98}\text{Ru}_{0,02}\text{O}_3$ tratado (432,4 mV). A melhora no desempenho no material com 1% de Ru e tratado em atmosfera redutora

pode estar relacionado com a mudança da estrutura evidenciada pelo DRX. A formação de uma perovskita com deficiência de oxigênio pode auxiliar na melhora da atividade do material. Por outro lado, a dopagem com 2% de Ru com e sem tratamento aumentou o valor do sobrepotencial em comparação ao LaNiO_3 puro, podendo estar relacionado a instabilidade estrutural promovida pela adição do dopante, levando a degradação da perovskita e formação de fases secundárias, como mostrado pela análise de DRX. A elevada fração de fase secundária e a baixa presença da perovskita de origem podem influenciar a eficiência do material.

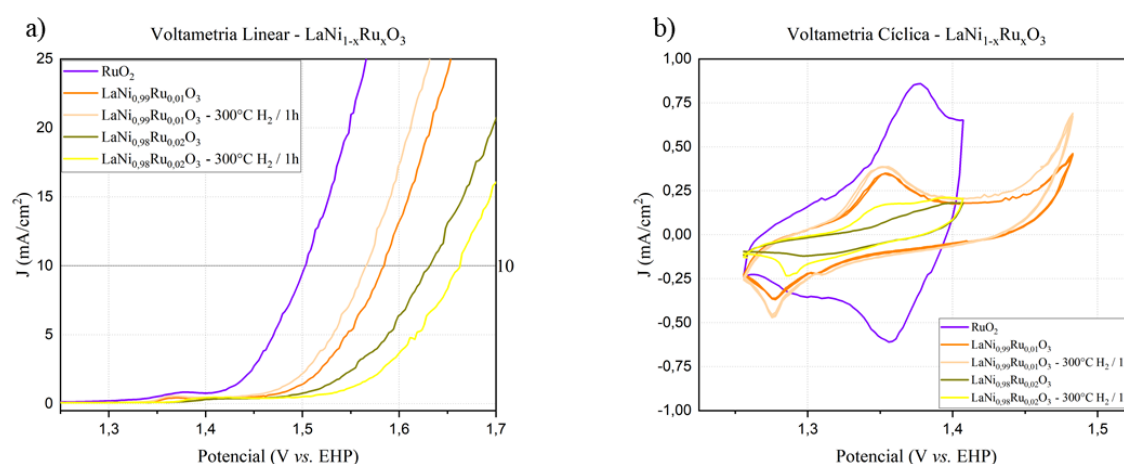


Figura 4.11: (a) Voltametria linear e (b) voltametria cíclica para o RuO_2 e para $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ dopado com 1% e 2% em mol de Rutênio, sem tratamento e tratado em atmosfera redutora.

A figura 4.12 apresenta as curvas de voltametria linear e voltametria cíclica para o LaNiO_3 dopado com 1% e 2% de irídio (Ir), comparando os materiais produzidos sem tratamento e após tratamento em atmosfera redutora, além do óxido de irídio puro (IrO_2) como referência. Na voltametria linear (Figura 4.12a), o IrO_2 exibe uma curva deslocada para potenciais mais baixos, confirmando sua alta eficiência como catalisador para a reação de evolução de oxigênio (REO). Os materiais dopados com Ir (1% e 2%) apresentaram curvas sobrepostas, independentemente do tratamento redutor, sugerindo que a adição de Ir alterou a posição da curva se comparado com o material puro, mas a concentração de dopante e o tratamento redutor não são fatores significativos para alterar o comportamento do material para OER, com o Ir se mostrando estável, não sofrendo alteração que afete as curvas.

Observamos também a presença dos picos anódicos em torno de $\sim 1,35$ V vs. EHP, analisados pela voltametria cíclica. Na voltametria cíclica (Figura 4.12b), os materiais dopados com 1% de Ir exibem picos redox em $\sim 1,35$ V vs. EHP (anódico) e $\sim 1,30$ V vs. EHP (catódico), alinhados e com formatos similares aos observados no LaNiO_3 puro (Figuras 4.11b), podendo indicar que o Ir, em baixa concentração, não perturba em grande quantidade estrutura da perovskita, como observado nos resultados de DRX. Para a dopagem com 2% de Ir, observa-se uma redução na intensidade dos picos, podendo estar relacionado com a mudança de fases e alta concentração da perovskita $\text{LaNiO}_{2,5}$, degradando a perovskita base.

Os valores de sobrepotencial calculado de acordo com a Equação 7 seguem a ordem IrO_2 (344 mV) < $\text{LaNi}_{0,98}\text{Ir}_{0,02}\text{O}_3$ não tratado (357,4 mV) < $\text{LaNi}_{0,99}\text{Ir}_{0,01}\text{O}_3$ não tratado (362,7 mV) < $\text{LaNi}_{0,98}\text{Ir}_{0,02}\text{O}_3$ tratado (363 mV) $\approx$ $\text{LaNi}_{0,99}\text{Ir}_{0,01}\text{O}_3$ tratado (362,5 mV). Observando esses valores vemos que não há uma diferença significativa do valor do sobrepotencial dos materiais produzidos. Quando comparados com o LaNiO_3 puro e sem tratamento, observamos que as amostras com 1% e 2% apresentam uma diminuição de ~ 40 mV, sugerindo que a presença de Ir, mesmo em baixas concentrações, melhora a atividade catalítica. Outro fator observável é que a amostra de 2% tratada em atmosfera redutora não apresentou uma diminuição no valor do sobrepotencial, mesmo com a análise de DRX evidenciando a degradação da estrutura da perovskita.

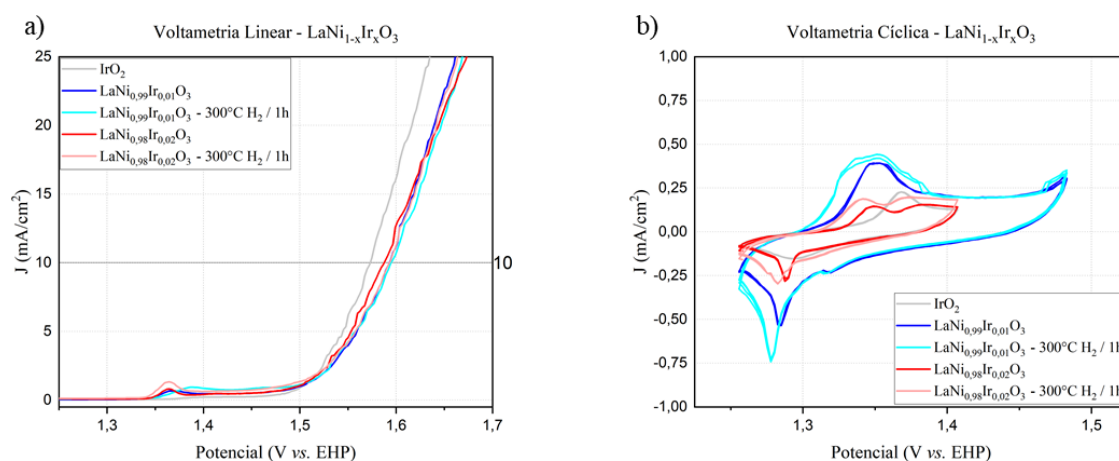


Figura 4.12: (a) Voltametria linear e (b) voltametria cíclica para o IrO_2 e para $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_3$ dopado com 1% e 2% em mol de Ir, sem tratamento e tratado em atmosfera redutora.

Os resultados dos sobrepotenciais para a reação de evolução do oxigênio (REO) demonstram a influência da dopagem e do tratamento térmico na atividade catalítica da perovskita LaNiO_3 . A Tabela 4.6 apresenta os valores dos sobrepotenciais calculados. Observamos que o IrO_2 (344 mV) e o RuO_2 (272,9 mV) confirmaram sua alta atividade como catalisadores, com o RuO_2 apresentando maior eficiência. O $\text{LaNi}_{0,99}\text{Ru}_{0,01}\text{O}_3$ tratado (335,7 mV) apresentou o melhor desempenho entre os materiais produzidos, indicando que o tratamento em H_2 melhorou sua eficiência. Os materiais dopados com Ir exibiram um desempenho intermediário, com pequena variação entre os tratados e não tratados. Já o LaNiO_3 dopado com 2% de Ru apresentou os menores valores de sobrepotencial, especialmente o tratado, indicando que a maior dopagem de Ru prejudicou a atividade.

Tabela 4.6: Valores de Sobrepotencial (η) para OER a 10 mA cm^{-2} , ordenados do menor para o maior.

Material	Sobrepotencial (mV)
RuO_2	272,9
$\text{LaNi}_{0,99}\text{Ru}_{0,01}\text{O}_3$ (300°C H_2 /1h)	335,7
IrO_2	344,0
$\text{LaNi}_{0,99}\text{Ru}_{0,01}\text{O}_3$	354,1
$\text{LaNi}_{0,98}\text{Ir}_{0,02}\text{O}_3$	357,4
$\text{LaNi}_{0,99}\text{Ir}_{0,01}\text{O}_3$	362,7
$\text{LaNi}_{0,98}\text{Ir}_{0,02}\text{O}_3$ (300°C H_2 /1h)	363,0
$\text{LaNi}_{0,99}\text{Ir}_{0,01}\text{O}_3$ (300°C H_2 /1h)	364,5
LaNiO_3 (300°C H_2 /1h)	381,0
LaNiO_3	396,0
$\text{LaNi}_{0,98}\text{Ru}_{0,02}\text{O}_3$	401,7
$\text{LaNi}_{0,98}\text{Ru}_{0,02}\text{O}_3$ (300°C H_2 /1h)	432,4

4.3.3 Avaliação da exsolução via TEM

As análises de microscopia de eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas nas amostras de LaNiO_3 dopadas com 1% e 2% de rutênio (Ru) e irídio (Ir), antes e após o tratamento em atmosfera redutora (H_2 a 300°C por 1 hora), com o objetivo de avaliar alterações morfológicas, possíveis processos de exsolução gerados pelo

tratamento redutor, além de observar a distribuição de elementos e a composição pontual via EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva).

A Figura 4.13 exibe as imagens de microscopia eletrônica de transmissão para o LaNiO_3 dopado com 1% de rutênio antes do tratamento em atmosfera redutora (Figura 4.13a) e após o tratamento (Figura 4.13b), permitindo comparar alterações no material. A Tabela 4.7 apresenta os dados de composição elementar pontual (% atômico) obtidos por EDS, observando a variação nos teores de oxigênio, lantânio, níquel e rutênio, nas regiões analisadas e demarcadas na Figura 4.13 (A à E).

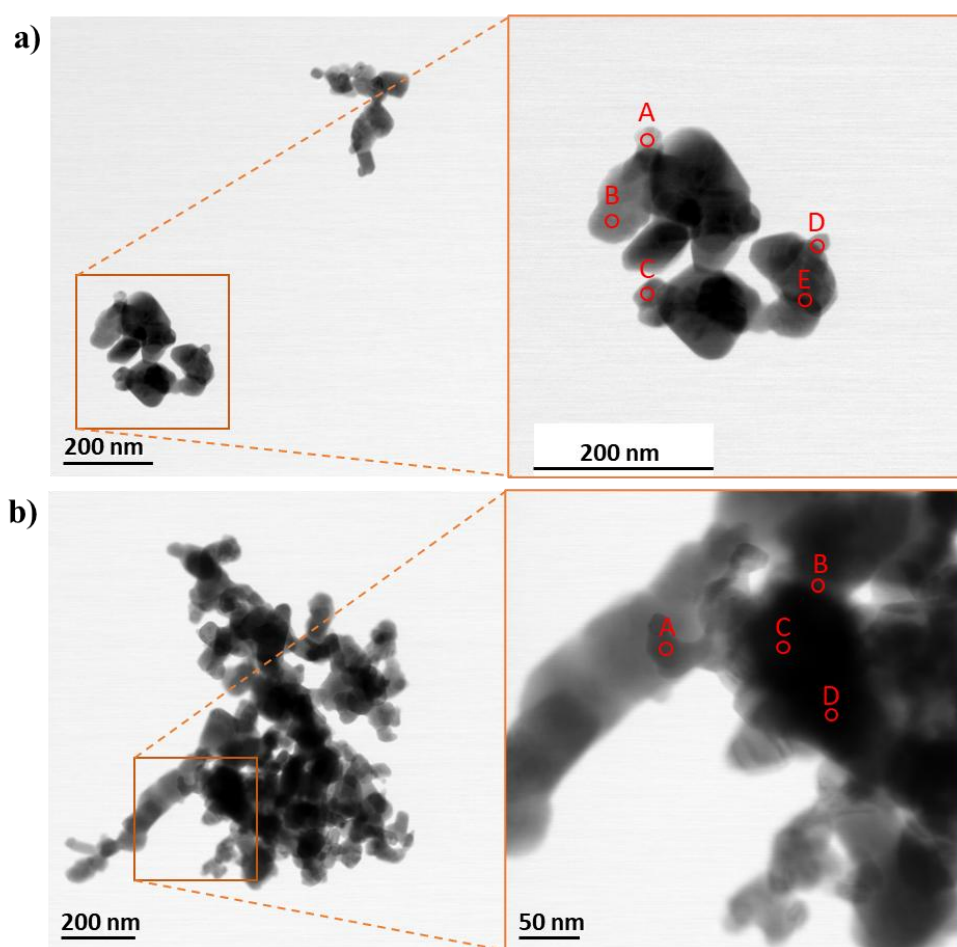


Figura 4.13: Imagens de MET em modo campo claro (bright field) e regiões analisadas por EDS para o $\text{LaNi}_{0.99}\text{Ru}_{0.01}\text{O}_3$ (a) antes do tratamento em atmosfera redutora; (b) após tratado em atmosfera redutora (H_2 a 300°C por 1 hora).

Tabela 4.7: Composição elementar (em %atômico) do $\text{LaNi}_{0,99}\text{Ru}_{0,01}\text{O}_3$ antes e após tratamento redutor, incluindo a razão entre lantânio (La) e níquel (Ni).

$\text{LaNi}_{0,99}\text{Ru}_{0,01}\text{O}_3$						
	A	B	C	D	E	média
O	74,27	71,06	61,35	79,18	73,85	71,94
La	1,49	16,64	22,08	11,94	14,61	13,35
Ni	24,03	12,31	16,56	8,88	11,5	14,66
Ru	0,21	0	0	0	0,04	0,05
La/Ni	0,062	1,35	1,33	1,34	1,27	1,33
O/(La+Ni)	2,91	2,45	1,59	3,80	2,83	2,72
$\text{LaNi}_{0,99}\text{Ru}_{0,01}\text{O}_3$ (300°C H_2/1h)						
	A	B	C	D	E	média
O	62,01	65,22	61,94	64,71	--	63,47
La	21,23	19,76	21,62	20	--	20,65
Ni	16,66	14,7	16,16	15,13	--	15,66
Ru	0,01	0,32	0,28	0,16	--	0,19
La/Ni	1,27	1,34	1,34	1,32	--	1,32
O/(La+Ni)	1,64	1,89	1,64	1,84	--	1,74

A Figura 4.14 exibe as imagens de microscopia eletrônica de transmissão para o LaNiO_3 dopado com 2% de rutênio antes do tratamento em atmosfera redutora (Figura 4.14a) e após o tratamento (Figura 4.14b), permitindo comparar alterações no material. A Tabela 4.8 apresenta os dados de composição elementar pontual (% atômico) obtidos por EDS, observando a variação nos teores de oxigênio, lantânio, níquel e rutênio, nas regiões analisadas e demarcadas na Figura 4.14 (A à E).

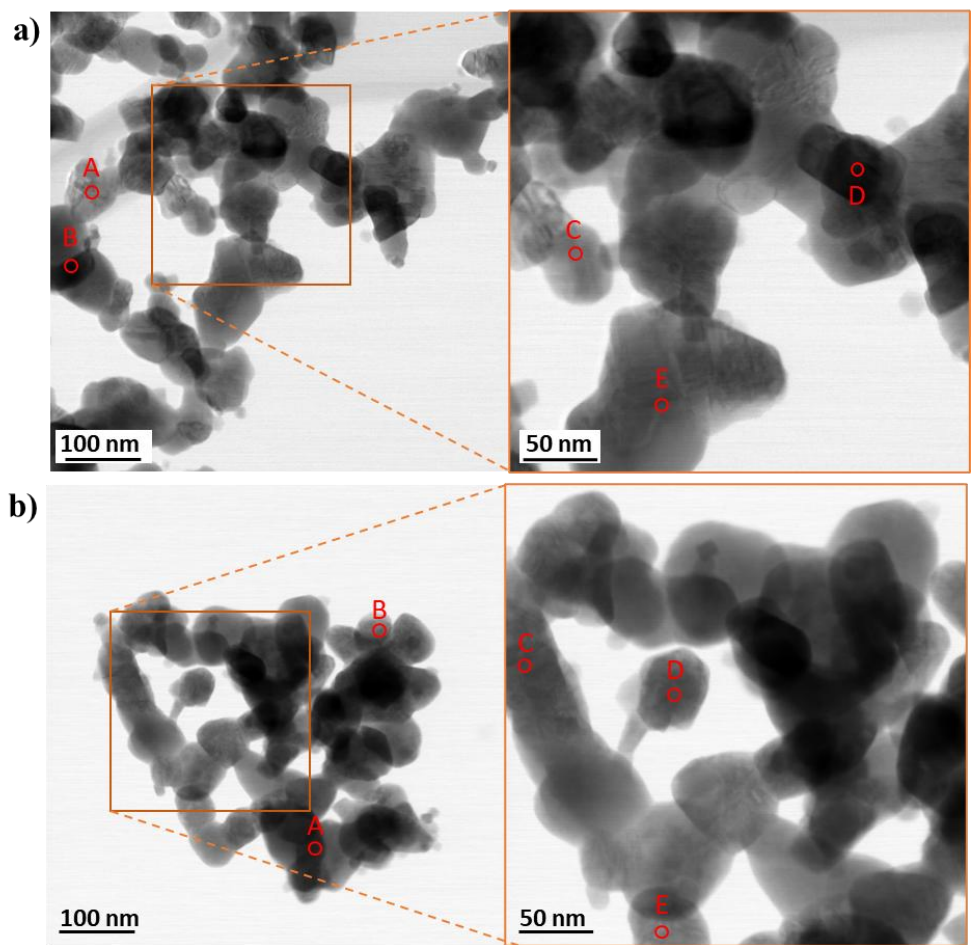


Figura 4.14: Imagens de MET em modo campo claro (bright field) e regiões analisadas por EDS para o $\text{LaNi}_{0.98}\text{Ru}_{0.02}\text{O}_3$ (a) antes do tratamento em atmosfera redutora; (b) após tratado em atmosfera redutora (H_2 a 300°C por 1 hora).

Tabela 4.8: Composição elemental (em %atômico) do $\text{LaNi}_{0.98}\text{Ru}_{0.02}\text{O}_3$ antes e após tratamento redutor, incluindo a razão entre lantânio (La) e níquel (Ni).

$\text{LaNi}_{0.98}\text{Ru}_{0.02}\text{O}_3$						
	A	B	C	D	E	média
O	75,59	68,46	70,01	68,86	70,42	70,73
La	14,2	17,56	17,1	17,57	17,23	16,61
Ni	10,14	13,34	12,85	13,49	12,36	12,45
Ru	0,06	0,65	0,04	0,08	0	0,21
La/Ni	1,40	1,31	1,33	1,30	1,39	1,33
O/(La+Ni)	3,10	2,21	2,33	2,22	2,34	2,47
$\text{LaNi}_{0.98}\text{Ru}_{0.02}\text{O}_3$ (300°C $\text{H}_2/1\text{h}$)						
	A	B	C	D	E	média
O	68,77	67,81	68,77	68,13	66,95	68,37
La	17,26	17,93	17,26	18,79	18,41	17,81
Ni	12,53	12,93	12,53	12,36	13,28	12,59
Ru	1,45	1,32	1,45	0,73	1,36	1,24
La/Ni	1,37	1,38	1,38	1,52	1,38	1,41
O/(La+Ni)	2,31	2,20	2,31	2,19	2,11	2,25

A Figura 4.15 exibe as imagens de microscopia eletrônica de transmissão para o LaNiO_3 dopado com 1% de irídio antes do tratamento em atmosfera redutora (Figura 4.15a) e após o tratamento (Figura 4.15b), permitindo comparar alterações no material. A Tabela 4.9 apresenta os dados de composição elemental pontual (% atômico) obtidos por EDS, observando a variação nos teores de oxigênio, lantânio, níquel e irídio, nas regiões analisadas e demarcadas na Figura 4.15 (A à E).

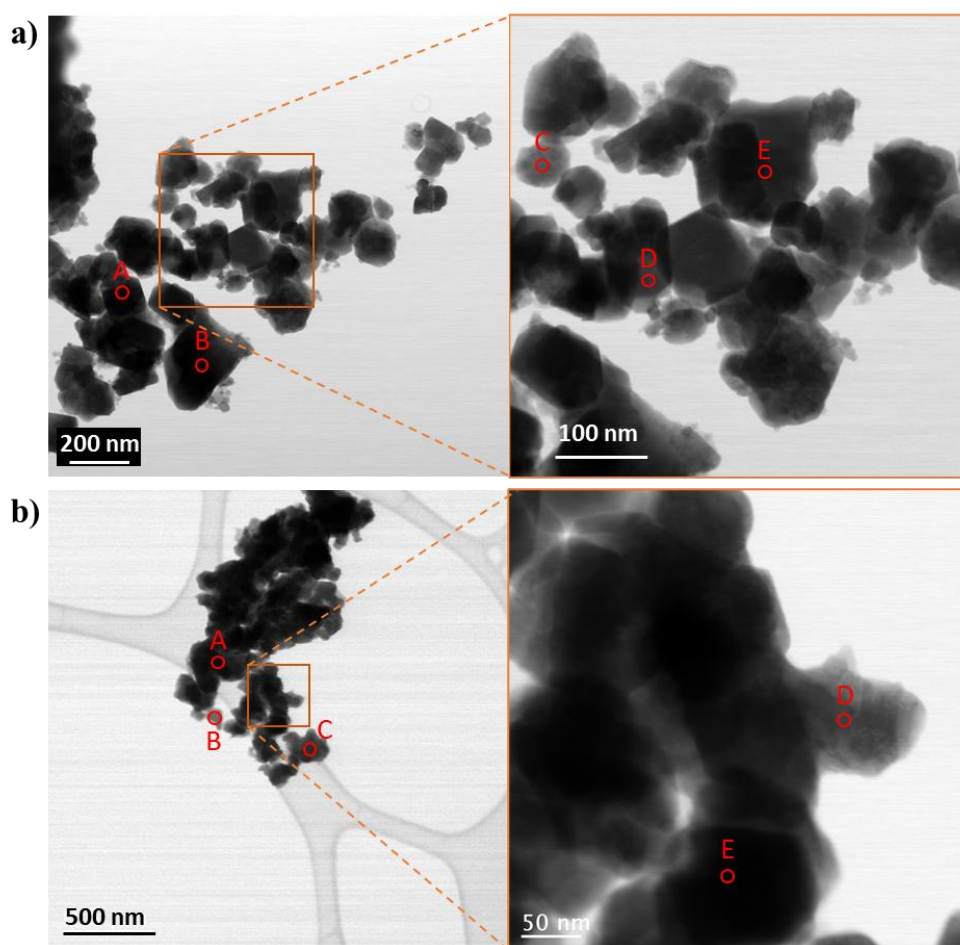


Figura 4.15: Imagens de MET em modo campo claro (bright field) e regiões analisadas por EDS para o $\text{LaNi}_{0,99}\text{Ir}_{0,01}\text{O}_3$ (a) antes do tratamento em atmosfera redutora; (b) após tratado em atmosfera redutora (H_2 a 300°C por 1 hora).

Tabela 4.9: Composição elementar (em %atômico) do $\text{LaNi}_{0,99}\text{Ir}_{0,01}\text{O}_3$ antes e após tratamento redutor, incluindo a razão entre lantânio (La) e níquel (Ni).

$\text{LaNi}_{0,99}\text{Ir}_{0,01}\text{O}_3$						
	A	B	C	D	E	média
O	65,3	66,29	49,99	50,54	64,58	58,03
La	29,5	19,13	29,54	29,52	16,29	26,92
Ni	15,01	14,57	20,35	19,87	19,12	17,45
Ir	0,19	0,01	0,12	0,07	0,01	0,10
La/Ni	1,96	1,32	1,45	1,48	0,85	1,55
O/(La+Ni)	1,47	1,97	1,00	1,02	1,82	1,37
$\text{LaNi}_{0,99}\text{Ir}_{0,01}\text{O}_3$ (300° C H₂/1h)						
	A	B	C	D	E	média
O	61,27	57,96	62,71	65,9	64,36	61,96
La	21,69	24,97	19,68	19,8	20,32	21,54
Ni	17,02	17,34	17,46	13,97	15,19	16,45
Ir	0,03	0	0,14	0,33	0,13	0,13
La/Ni	1,27	1,44	1,23	1,42	1,38	1,34
O/(La+Ni)	1,59	1,37	1,69	1,95	1,81	1,65

A Figura 4.16 exibe as imagens de microscopia eletrônica de transmissão para o LaNiO_3 dopado com 2% de irídio antes do tratamento em atmosfera redutora (Figura 4.16a) e após o tratamento (Figura 4.16b), permitindo comparar alterações no material. A Tabela 4.10 apresenta os dados de composição elementar pontual (% atômico) obtidos por EDS, observando a variação nos teores de oxigênio, lantânio, níquel e irídio, nas regiões analisadas e demarcadas na Figura 4.16 (A à E).

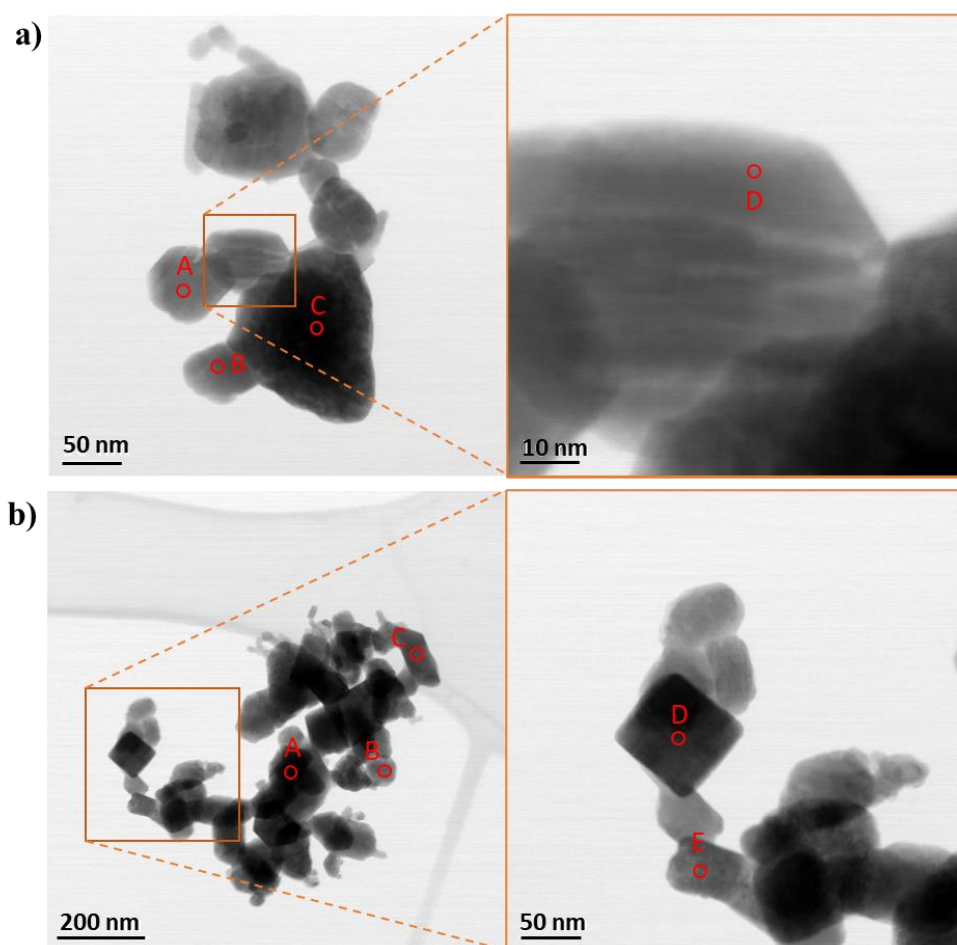


Figura 4.16: Imagens de MET em modo campo claro (bright field) e regiões analisadas por EDS para o $\text{LaNi}_{0,98}\text{Ir}_{0,02}\text{O}_3$ (a) antes do tratamento em atmosfera redutora; (b) após tratado em atmosfera redutora (H_2 a 300°C por 1 hora).

Tabela 4.10: Composição elemental (em %atômico) do $\text{LaNi}_{0,98}\text{Ir}_{0,02}\text{O}_3$ antes e após tratamento redutor, incluindo a razão entre lantânio (La) e níquel (Ni).

$\text{LaNi}_{0,98}\text{Ir}_{0,02}\text{O}_3$						
	A	B	C	D	E	média
O	80,37	73,69	69,79	73,05	--	74,26
La	11,11	14,87	16,94	15,24	--	14,54
Ni	7,63	11,12	12,64	11,41	--	10,70
Ir	0,89	0,32	0,62	0,30	--	0,53
La/Ni	1,45	1,34	1,34	1,34	--	1,37
O/(La+Ni)	4,29	2,83	2,36	2,74	--	3,06
$\text{LaNi}_{0,98}\text{Ir}_{0,02}\text{O}_3$ (300°C $\text{H}_2/1\text{h}$)						
	A	B	C	D	E	média
O	64,47	70,66	71,29	69,29	73,75	68,93
La	18,42	13,88	16,69	18,35	15,57	16,84
Ni	17,07	15,43	12,00	12,34	10,63	14,21
Ir	0,05	0,03	0,02	0,06	0,05	0,04
La/Ni	1,08	0,90	1,39	1,49	1,46	1,21
O/(La+Ni)	1,81	2,41	2,48	2,26	2,81	2,24

A análise das imagens de microscopia eletrônica de transmissão e dos dados obtidos por EDS revelaram que a morfologia do LaNiO_3 se manteve preservada mesmo após a dopagem com rutênio (Ru) e irídio (Ir) independente da concentração de dopante utilizada (1% ou 2%), assim como não apresentou alteração após o tratamento em atmosfera redutora.

As análises pontuais de EDS apresentaram uma heterogeneidade composicional no material. Em regiões específicas, observou-se variações nos teores dos dopantes, com áreas de maior e menor concentração, além de zonas enriquecidas em níquel (Ni). Foi observado que as concentrações pontuais dos dopantes foram inferiores ao teor nominal adicionado na síntese, sugerindo que apenas uma fração desses elementos foi incorporada à estrutura da perovskita. O restante do dopante, não integrado a rede cristalina, foi observado em algumas regiões formando segundas fases na superfície do material, com clusters aglomeradas de IrO_2 e RuO_2 .

Após o tratamento em atmosfera redutora, não foi observado homogeneização significativa da composição superficial, nem indícios de exsolução de partícula metálicas (Ru ou Ir). Apesar de variações pontuais nas concentrações dos elementos (aumentos ou reduções localizadas), não foram detectadas estruturas morfológicas típicas de exsolução, como nanopartículas segregadas na superfície do material.

4.4 Discussão geral

A partir dos resultados obtidos para as amostras de LaNiO_3 pura e dopadas com Ru e Ir, foi possível avaliar de forma integrada os efeitos da dopagem e do tratamento redutor na estrutura cristalina, composição superficial, morfologia e desempenho eletrocatalítico para a reação de evolução de oxigênio (REO). A comparação entre as diferentes análises demonstra que a modificação da composição em baixos teores de Ru ou Ir, junto com o tratamento em atmosfera redutora, resultou em variações nas propriedades da perovskita LaNiO_3 , com variações dependendo do elemento dopante e sua concentração.

Os difratogramas de DRX mostram que a perovskita LaNiO_3 pura não apresentou variações significativas no difratograma após o tratamento em atmosfera redutora. Para os materiais dopados, foi observada uma variação com o surgimento de uma fase secundária correspondentes a fase perovskita deficiente em oxigênio. A

concentração dessa fase secundária ($\text{LaNiO}_{2,5}$) aumentou com o aumento da concentração do dopante. Essa ocorrência da decomposição da perovskita com a presença de metais nobres na estrutura pode ser explicada pelo fenômeno de spillover.

O spillover é um processo no qual espécies adsorvidas, como átomos de hidrogênio, migram da superfície de partículas metálicas altamente ativas (como o Ru ou Ir) para a superfície de um suporte, neste caso a matriz de LaNiO_3 . Em atmosferas redutoras, com a atmosfera de H_2 , os dopantes metálicos podem catalisar a dissociação de moléculas de H_2 em átomos de hidrogênios ativos (H^+), que migram para a superfície da perovskita. Esse hidrogênio interage com a estrutura do óxido, facilitando a remoção de oxigênio da rede cristalina e promovendo a formação de fases deficientes de oxigênio, como a $\text{LaNiO}_{2,5}$. (45)

No caso do LaNiO_3 dopada com Ru ou Ir e tratada termicamente em atmosfera redutora, o efeito spillover ocorre pela alta atividade catalítica desses metais nobres para a dissociação de H_2 , o que acelera a redução do óxido. Assim, o aumento da concentração dos dopantes metálicos está associado a uma maior geração de espécies ativas e a uma maior extensão do spillover, levando a maior decomposição da perovskita e à formação da fase $\text{LaNiO}_{2,5}$.

Esse fenômeno já foi relatado na literatura para perovskita LaNiO_3 dopada com metais nobres, sendo um fator importante na modificação da estrutura desse material sob condições redutoras. (46)

A análise de XPS confirmou a presença de Ir e Ru na superfície das amostras, sem variações consideráveis após o tratamento redutor. Para o Ru 3p e Ir 4d após o tratamento redutor não ocorreram mudanças de intensidade do pico que sugerissem uma migração para a superfície do material e que pudessem indicar a exsolução dos átomos para a superfície.

As imagens de TEM e análises pontuais por EDS revelaram heterogeneidade na distribuição dos dopantes. Regiões enriquecidas com os elementos contrastam com regiões isentas do elemento dopante, com concentrações sempre inferiores ao teor nominal da dopagem. Apesar, não foram observadas nanopartículas exsolvidas, corroborando com os dados de XPS que não observaram variações superficiais. Com base nas imagens podemos entender que os dopantes atuaram parcialmente como modificadores da estrutura da perovskita ou formaram aglomerados distribuídos pela

superfície do material, possivelmente devido a incorporação dos elementos durante a síntese.

As curvas de voltametria linear mostraram que a dopagem com 1% de Ru, seguido de tratamento redutor, resultaram na maior atividade catalítica para REO, com sobrepotencial de 335,7 mV a 10 mA cm⁻², valor inferior a amostra pura de LaNiO₃ (396 mV). O desempenho superior da perovskita pode estar relacionado com a presença da fase LaNiO_{2,5} após o tratamento redutor. Essa fase é uma variação decomposta da perovskita LaNiO₃, modificada estruturalmente pela presença de vacâncias de oxigênio. Essas vacâncias de oxigênio podem agir na melhora da atividade eletrocatalítica para a reação de evolução de oxigênio, podendo promover o aumento na condutividade elétrica da estrutura, facilitando o transporte de íons e elétrons. Além disso, pode levar a exposição de mais sítios ativos na superfície do catalisador, o que está relacionado com a diminuição do sobrepotencial para OER. (47,48)

Em contraste, a amostra dopada com 2% de Ru aumentou o sobrepotencial para 432,4 mV, possivelmente devido à maior decomposição da perovskita. Após o tratamento redutor do material dopado com 2% de Ru, foi observada uma maior fração da fase secundária (78,92%) o que pode estar relacionado diretamente ao elevado valor de sobrepotencial. Embora uma certa quantidade dessa fase possa favorecer a reação de evolução de oxigênio devido a criação de vacâncias de oxigênio, o excesso de vacâncias pode comprometer a estabilidade do material e reduzir a eficiência catalítica. (47) A dopagem com 1% Ru equilibra a formação de vacâncias de oxigênio e a estabilidade estrutural, gerando uma mistura de fases (LaNiO₃ + LaNiO_{2,5}) sinérgica para a REO. Já o 2% Ru induz uma decomposição descontrolada, levando à predominância de uma fase menos ativa (LaNiO_{2,5}). Isso ressalta a importância de otimizar a dopagem para evitar colapso estrutural e maximizar interfaces benéficas.

Para o Ir, mesmo após tratamento, os valores de sobrepotencial se mantiveram próximos entre si e com uma ligeira melhora se comparados com a amostra pura de LaNiO₃, indicando que sua integração à rede gerou sítios ativos para melhora na atividade, mas que o tratamento redutor e a variação de concentração não representaram melhorias nas propriedades. Pelo DRX também observamos que o material após tratamento redutor sofreu formação da fase decomposta da perovskita LaNiO_{2,5}, e assim como no material dopado com Ru, o teor dessa fase aumentou com o aumento da

concentração do dopante. Porém, diferente do material dopado com rutênio, o material dopado com irídio não apresentou variações significativas entre os valores do sobrepotencial, mesmo com o aumento da concentração da fase secundária.

Para esse material, a estabilidade dos valores observados e a principal contribuição para a atividade eletrocatalítica podem estar associadas à presença de nanoclusters de IrO_2 identificados na superfície por microscopia eletrônica de transmissão (MET). O IrO_2 é um catalisador amplamente reconhecido por sua elevada eficiência para REO. A presença desses clusters na superfície pode exercer um papel dominante no processo catalítico, suprimindo os efeitos da decomposição da perovskita. Isso pode explicar por que todas as amostras, independente de terem sido submetidos ao tratamento redutor, apresentam sobrepotenciais semelhantes, mesmo com variações significativas da proporção de fase secundária encontrada.

5 CONCLUSÕES

O trabalho demonstrou a eficácia da dopagem e do tratamento térmico em atmosfera redutora como estratégias para aprimorar a atividade eletrocatalítica da perovskita LaNiO_3 na reação de evolução de oxigênio. Os resultados de XPS e MET apontam que as condições de tratamento redutor não foram suficientes para que ocorresse a exsolução dos átomos de interesse no material. Não ocorreram variações significativas na concentração dos elementos na superfície do material, com o Ir e Ru se mostrando bastante estáveis para a temperatura e tempo que foram analisados, sugerindo que as condições para exsolução podem precisar de ajustes mais rigorosos no tempo e temperatura de tratamento, ou o uso de precursores alternativos para uma melhor incorporação e distribuição dos dopantes pela estrutura do material.

Observou-se que a dopagem com 1% de rutênio, seguida de tratamento a 300°C em atmosfera redutora resultou no menor sobrepotencial entre os materiais produzidos, indicando um desempenho catalítico superior em comparação ao material não dopado. Essa melhoria pode estar associada ao equilíbrio entre a formação de fase secundária com presença de vacâncias de oxigênio e a preservação da estrutura cristalina da perovskita LaNiO_3 .

Por outro lado, concentrações mais elevadas de dopante (2%) comprometeram a estabilidade da estrutura, resultando em maior formação da fase com vacâncias de oxigênio e menor presença da perovskita LaNiO_3 , levando a um aumento no sobrepotencial. Para o Ir, a estabilidade dos valores de sobrepotencial mesmo após o tratamento redutor foi atribuída a formação de nanoclusters de IrO_2 , com papel relevante na atividade catalítica.

De forma geral, os resultados indicam que a dopagem em baixa concentração (1%) e tratamento em atmosfera redutora de H_2 a 300°C por 1 hora podem promover melhorias na atividade catalítica da perovskita LaNiO_3 . Esse aprimoramento está associado à criação de vacâncias de oxigênio sem comprometer a estrutura cristalina do material. Em contrapartida, concentrações mais elevadas de dopantes tendem a desestabilizar a perovskita LaNiO_3 , favorecendo a formação de fases secundárias e defeitos estruturais que reduzem o desempenho eletrocatalítico. Assim, a combinação das técnicas utilizadas neste trabalho permitiu uma correlação entre estrutura, superfície e atividade catalítica, mostrando a importância de controlar os parâmetros de síntese e

modificação da perovskita LaNiO_3 voltadas à aplicação em eletrocatalise, ao mesmo tempo em que abre caminhos para estudos mais aprofundados sobre os mecanismos de exsolução e seus efeitos diretos na atividade catalítica.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- (1) Explorar novos precursores dopantes, como os nitratos de irídio e de rutênio, que podem facilitar a incorporação dos metais à matriz da perovskita e simplificar o processo de síntese. Além disso, recomenda-se investigar a dopagem com outros metais nobres, como platina (Pt) e paládio (Pd), visando avaliar a influência no potencial e estabilidade.
- (2) Aprofundar o estudo do tratamento térmico em atmosfera redutora, variando tempo e temperatura de forma sistemática, com o objetivo de compreender com maior precisão os mecanismos de exsolução e caracterizar a eventual formação de nanopartículas na superfície da perovskita.
- (3) Avaliar a durabilidade e estabilidade eletroquímica dos eletrodos em condições operacionais prolongadas, realizando ensaios sob corrente constante por períodos superiores a 10h, a fim de verificar a resistência dos eletrocatalisador ao longo do tempo.
- (4) Investigar mais profundamente as interações químicas e eletrônicas na interface catalisador-eletrólito, elucidando os mecanismos que governam a atividade catalítica e orientar o design de novos materiais.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ABAS, N.; KALAIR, A.; KHAN, N. Review of fossil fuels and future energy technologies. **Futures**, v. 69, p. 31–49, maio 2015.
- [2] HASSAN, Q. et al. Green hydrogen: A pathway to a sustainable energy future. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 50, p. 310–333, 2 jan. 2024.
- [3] FABBRI, E.; SCHMIDT, T. J. **Oxygen Evolution Reaction - The Enigma in Water Electrolysis**. **ACS Catalysis**American Chemical Society, , 5 out. 2018.
- [4] NOOR, T.; YAQOOB, L.; IQBAL, N. **Recent Advances in Electrocatalysis of Oxygen Evolution Reaction using Noble-Metal, Transition-Metal, and Carbon-Based Materials**. **ChemElectroChem**Wiley-VCH Verlag, , 1 fev. 2021.
- [5] SUNTIVICH, J. et al. A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles. **Science**, v. 334, n. 6061, p. 1383–1385, 9 dez. 2011.
- [6] TAHIR, M. et al. **Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review**. **Nano Energy**Elsevier Ltd, , 1 jul. 2017.
- [7] HARDIN, W. G. et al. Tuning the Electrocatalytic Activity of Perovskites through Active Site Variation and Support Interactions. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 11, p. 3368–3376, 10 jun. 2014.
- [8] LI, J. et al. Activated Ni–O–Ir Enhanced Electron Transfer for Boosting Oxygen Evolution Reaction Activity of LaNi_{1-x}Ir_xO₃. **Small**, v. 18, n. 50, 15 dez. 2022.

- [9] KÜHL, S. et al. Perovskites as Precursors for Ni/La₂O₃ Catalysts in the Dry Reforming of Methane: Synthesis by Constant pH Co-Precipitation, Reduction Mechanism and Effect of Ru-Doping. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 643, n. 16, p. 1088–1095, 4 set. 2017.
- [10] KIM, Y. H. et al. **Nanoparticle Exsolution on Perovskite Oxides: Insights into Mechanism, Characteristics and Novel Strategies. Nano-Micro Letters** Springer Science and Business Media B.V., , 1 dez. 2024.
- [11] LV, R. et al. Exsolution: A promising strategy for constructing advanced composite solids. **Materials Today Sustainability**, v. 19, 1 nov. 2022.
- [12] KOUSI, K. et al. **Emergence and Future of Exsolved Materials. Small** John Wiley and Sons Inc, , 1 maio 2021.
- [13] YU, M.; BUDIYANTO, E.; TÜYSÜZ, H. **Principles of Water Electrolysis and Recent Progress in Cobalt-, Nickel-, and Iron-Based Oxides for the Oxygen Evolution Reaction. Angewandte Chemie - International Edition** John Wiley and Sons Inc, , 3 jan. 2022.
- [14] EL-SHAFIE, M. Hydrogen production by water electrolysis technologies: A review. **Results in Engineering**, v. 20, 1 dez. 2023.
- [15] SHIVA KUMAR, S.; LIM, H. **An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. Energy Reports** Elsevier Ltd, , 1 nov. 2022.

- [16] MCCRORY, C. C. L. et al. Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 45, p. 16977–16987, 13 nov. 2013.
- [17] CHEREVKO, S. et al. Oxygen and hydrogen evolution reactions on Ru, RuO₂, Ir, and IrO₂ thin film electrodes in acidic and alkaline electrolytes: A comparative study on activity and stability. **Catalysis Today**, v. 262, p. 170–180, 15 mar. 2016.
- [18] CAETANO, E.; DE SOUZA, C.; MUCCILLO, R. **Properties and Applications of Perovskite Proton Conductors** *Materials Research*. [s.l: s.n.].
- [19] SUN, H.; ZHOU, W. **Progress on X-ray Absorption Spectroscopy for the Characterization of Perovskite-Type Oxide Electrocatalysts**. *Energy and Fuels* American Chemical Society, , 1 abr. 2021.
- [20] LEE, Y. et al. **Synthesis and activities of rutile IrO₂ and RuO₂ nanoparticles for oxygen evolution in acid and alkaline solutions**. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2 fev. 2012.
- [21] SUN, Y. et al. Engineering of the d-Band Center of Perovskite Cobaltite for Enhanced Electrocatalytic Oxygen Evolution. **ChemSusChem**, v. 13, n. 10, p. 2671–2676, 22 maio 2020.

- [22] GOZZO, C. B. et al. Investigation of the electrocatalytic performance for oxygen evolution reaction of Fe-doped lanthanum nickelate deposited on pyrolytic graphite sheets. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 39, p. 21659–21672, 13 ago. 2019.
- [23] LIU, J. et al. Tuning the Electronic Structure of LaNiO_3 through Alloying with Strontium to Enhance Oxygen Evolution Activity. **Advanced Science**, v. 6, n. 19, 7 out. 2019.
- [24] BAEUMER, C. et al. Tuning electrochemically driven surface transformation in atomically flat LaNiO_3 thin films for enhanced water electrolysis. **Nature Materials**, v. 20, n. 5, p. 674–682, 11 maio 2021.
- [25] MCBEAN, C. L. et al. Generalizable, Electroless, Template-Assisted Synthesis and Electrocatalytic Mechanistic Understanding of Perovskite LaNiO_3 Nanorods as Viable, Supportless Oxygen Evolution Reaction Catalysts in Alkaline Media. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 29, p. 24634–24648, 26 jul. 2017.
- [26] COSTA, A. et al. $\text{LaNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.10, 0.30$) coated electrodes for oxygen evolution in alkaline medium. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 17, n. 8, p. 2311–2318, 9 ago. 2013.
- [27] CHRZAN, A. et al. High performance $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.4$ to 0.7) infiltrated oxygen electrodes for reversible solid oxide cells. **Journal of Power Sources**, v. 353, p. 67–76, jun. 2017.

- [28] LI, J. et al. Activated Ni–O–Ir Enhanced Electron Transfer for Boosting Oxygen Evolution Reaction Activity of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_3$. **Small**, v. 18, n. 50, 15 dez. 2022.
- [29] KIM, Y. H. et al. **Nanoparticle Exsolution on Perovskite Oxides: Insights into Mechanism, Characteristics and Novel Strategies. Nano-Micro Letters** Springer Science and Business Media B.V., , 1 dez. 2024.
- [30] NEAGU, D. et al. In Situ Observation of Nanoparticle Exsolution from Perovskite Oxides: From Atomic Scale Mechanistic Insight to Nanostructure Tailoring. **ACS Nano**, v. 13, n. 11, p. 12996–13005, 26 nov. 2019.
- [31] OH, J. H. et al. Importance of Exsolution in Transition-Metal (Co, Rh, and Ir)-Doped LaCrO_3 Perovskite Catalysts for Boosting Dry Reforming of CH_4 Using CO_2 for Hydrogen Production. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 16, p. 6385–6393, 24 abr. 2019.
- [32] KIM, Y. et al. Enhanced redox performance of LaFeO_3 perovskite through in-situ exsolution of iridium nanoparticles for chemical looping steam methane reforming. **Chemical Engineering Journal**, v. 468, 15 jul. 2023.
- [33] CALÌ, E. et al. Exsolution of Catalytically Active Iridium Nanoparticles from Strontium Titanate. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 12, n. 33, p. 37444–37453, 19 ago. 2020.

- [34] KIM, Y. et al. Enhanced redox performance of LaFeO₃ perovskite through in-situ exsolution of iridium nanoparticles for chemical looping steam methane reforming. **Chemical Engineering Journal**, v. 468, p. 143662, jul. 2023.
- [35] GLASER, R. et al. The enhanced electrochemical response of Sr(Ti_{0.3}Fe_{0.7}Ru_{0.07})O_{3-δ} anodes due to exsolved Ru-Fe nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 12, p. 5193–5201, 2018.
- [36] NAEEM, M. A. et al. Exsolution of Metallic Ru Nanoparticles from Defective, Fluorite-Type Solid Solutions Sm₂Ru_xCe_{2-x}O₇ to Impart Stability on Dry Reforming Catalysts. **ACS Catalysis**, v. 10, n. 3, p. 1923–1937, 7 fev. 2020.
- [37] JIANG, Y. et al. Nanoscale Architecture of RuO₂/La_{0.9}Fe_{0.92}Ru_{0.08-x}O_{3-δ} Composite via Manipulating the Exsolution of Low Ru-Substituted A-Site Deficient Perovskite. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 9, 2018.
- [38] GLASER, R. et al. The enhanced electrochemical response of Sr(Ti_{0.3}Fe_{0.7}Ru_{0.07})O_{3-δ} anodes due to exsolved Ru-Fe nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 12, p. 5193–5201, 2018.
- [39] USKOKOVIĆ, V. A historical review of glassy carbon: Synthesis, structure, properties and applications. **Carbon Trends**, v. 5, p. 100116, out. 2021.

- [40] KUO, D. H.; CHOU, C. Y.; KUO, Y. K. Phase Stabilization of a LaNiO_3 Perovskite and the Electric Resistivity of its A/B-Site Substituted, Ni-Deficient $\text{La}(\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.3})\text{O}_3$ Modifiers. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 7, n. 2, p. 217–225, mar. 2010.
- [41] MARUTHAPANDIAN, V. et al. Study of the Oxygen Evolution Reaction Catalytic Behavior of $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ in Alkaline Medium. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 15, p. 13132–13141, 19 abr. 2017.
- [42] CAO, P. et al. Atomic-Scale Insights into Nickel Exsolution on LaNiO_3 Catalysts via In Situ Electron Microscopy. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 126, n. 1, p. 786–796, 13 jan. 2022.
- [43] CHEN, T. et al. In situ exsolution of ternary alloy nanoparticles from perovskite oxides to realize enhanced oxygen evolution reactivity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 960, 15 out. 2023.
- [44] SUEN, N. T. et al. **Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: Recent development and future perspectives. Chemical Society Reviews** Royal Society of Chemistry, , 21 jan. 2017.
- [45] XIONG, M.; GAO, Z.; QIN, Y. Spillover in Heterogeneous Catalysis: New Insights and Opportunities. **ACS Catalysis**, v. 11, n. 5, p. 3159–3172, 5 mar. 2021.
- [46] LI, S. et al. Preparation of bimetallic Ni@Ru nanoparticles supported on SiO_2 and their catalytic performance for CO methanation. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 2167–2178, fev. 2018.

- [47] MIAO, X. et al. The role of oxygen vacancies in water oxidation for perovskite cobalt oxide electrocatalysts: are more better? **Chemical Communications**, v. 55, n. 10, p. 1442–1445, 2019.
- [48] LU, Y. et al. Engineering Oxygen Vacancies into LaCoO_3 Perovskite for Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 3, p. 2906–2910, 4 fev. 2019.