



Engenharia de Eletrocatalisadores à Base de NiFe-LDH para a Reação de Evolução de Oxigênio

Ana C. L. C. Vicente¹

Sherdil Khan²

^{1 e 2} Universidade Federal do Rio Grande do Sul

ana.longoni@ufrgs.br

Palavras-Chave: Eletrocatalisadores, NiFe – LDH, células PEM e AEM.

Introdução

A urgência na busca por matrizes energéticas limpas foi dramaticamente evidenciada em 2024, quando o Rio Grande do Sul enfrentou uma catástrofe climática sem precedentes, afetando mais de 615.000 pessoas e superando a histórica enchente de 1941. Esse evento extremo é um sintoma claro do aquecimento global, reflexo direto da interação humana e do modo como a sociedade consome energia. Embora o desenvolvimento econômico e o bem-estar humano dependam do uso intensivo de energia — com o PIB global multiplicando-se trinta vezes e o consumo energético chegando a 600 EJ nas últimas décadas —, essa expansão gerou severas consequências ambientais. Atualmente, os combustíveis fósseis compõem cerca de 80% da oferta energética mundial, e sua queima libera volumes massivos de dióxido de carbono (CO₂), impulsionando o efeito estufa. Para mitigar o aquecimento global, a transição para uma trajetória de baixo carbono é mandatória, exigindo o desenvolvimento de fontes de energia renováveis e sustentáveis.¹⁻⁵

Nesse cenário de descarbonização, o hidrogênio desponta como um vetor energético estratégico de alta densidade. Dentre as tecnologias de produção, a eletrólise da água utilizando fontes renováveis para gerar o chamado hidrogênio verde consolidou-se como a rota mais limpa para a indústria do futuro. Especificamente, a eletrólise com membrana de troca de prótons (PEM) e com membrana de troca aniônica (AEM) destaca-se pela alta eficiência, operação segura sob pressões elevadas e design compacto. Contudo, a viabilidade econômica desses sistemas em larga escala esbarra na cinética lenta da Reação de Evolução de Oxigênio (OER) no anodo. Tradicionalmente, os eletrocatalisadores mais eficientes para a OER dependem de óxidos de metais nobres e escassos, como o irídio e o rutênio, o que eleva significativamente os custos e limita a expansão comercial da tecnologia. Portanto, torna-se essencial o desenvolvimento de novos materiais catalíticos baseados em elementos abundantes e acessíveis, capazes de reduzir a dependência desses componentes raros sem comprometer a eficiência.⁴⁻¹⁵

Na vanguarda dos materiais alternativos, os hidróxidos duplos lamelares à base de níquel e ferro (NiFe-LDH) atraem grande atenção devido à excelente atividade catalítica



intrínseca para a OER. A introdução de heteroátomos e a engenharia de defeitos superficiais têm sido exploradas para otimizar a condutividade e a energia de adsorção desses materiais. Nesse sentido, tratamentos térmicos de nitretação e sulforização revelaram um comportamento paradoxal e promissor: embora esses processos térmicos severos destruam a cristalinidade lamelar original do NiFe-LDH, as fases amorfizadas resultantes exibem um desempenho eletroquímico significativamente superior na OER. Esse fenômeno sugere que a desordem estrutural induzida gera uma densidade maior de sítios ativos insaturados e altamente reativos na interface. Contudo, o mecanismo exato de ativação e a dinâmica de reconstrução dessa interface sob polarização eletroquímica permanecem como lacunas críticas no conhecimento, exigindo o emprego de ferramentas analíticas avançadas para decifrar tais transformações em tempo real e guiar o design racional de novos catalisadores.¹¹⁻²⁸

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo geral desenvolver catalisadores e componentes estruturais mais eficientes, duráveis e economicamente viáveis para a eletrólise da água em sistemas baseados em membranas de troca (PEM/AEM), visando a redução do uso de metais nobres e a viabilização tecnológica da produção de hidrogênio de alta pureza. Como objetivos específicos, a pesquisa propõe-se a: (a) sintetizar catalisadores à base de NiFe estruturalmente modificados por tratamentos de nitretação e sulforização e adição de flúor para a formação de óxidos, fluoretos, nitretos e sulfetos; (b) avaliar o desempenho eletroquímico e a estabilidade dos materiais gerados frente à OER em meio ácido e alcalino; (c) investigar o efeito da dopagem com elementos como N, S e F, avaliando o papel dessas interfaces como suporte para o ancoramento de átomos únicos de Rutênio e Platina de modo a maximizar a eficiência catalítica; e (d) elucidar os mecanismos de ativação e reconstrução interfacial sob polarização. A relevância deste tema reside na conversão da ciência fundamental de materiais em uma ferramenta prática voltada a soluções inteligentes, sustentáveis e resilientes para acelerar a descarbonização das matrizes energéticas urbanas.

Material e Métodos

O desenvolvimento experimental compreende a síntese hidrotermal sobre espumas de níquel, modificações estruturais por dopagem com heteroátomos (N, S e F), caracterizações físico-químicas e ensaios eletroquímicos frente à Reação de Evolução de Oxigênio (OER).

Inicialmente, espumas de níquel foram utilizadas como substrato para o crescimento *in situ* do hidróxido duplo lamelar de níquel e ferro (NiFe-LDH) via síntese hidrotermal em etapa única. A solução precursora foi preparada com nitratos de níquel e ferro (proporção molar 2:1), ureia e fluoreto de amônio NH_4F , mantida a 100 °C por 12 h em reator hidrotermal. As modificações por heteroátomos por via úmida consistiram na duplicação da quantidade de NH_4F (amostra NiFeF) e na adição de 1,2 mmol de tioureia como fonte de enxofre (amostra NiFeS). Abaixo na figura 1 encontrasse o esquema que exemplifica como é feita a reação hidrotermal. A adição de mais fluoreto de amônia ou de tioureia é feita na primeira etapa junto com a adição dos precursores de Níquel e Ferro.

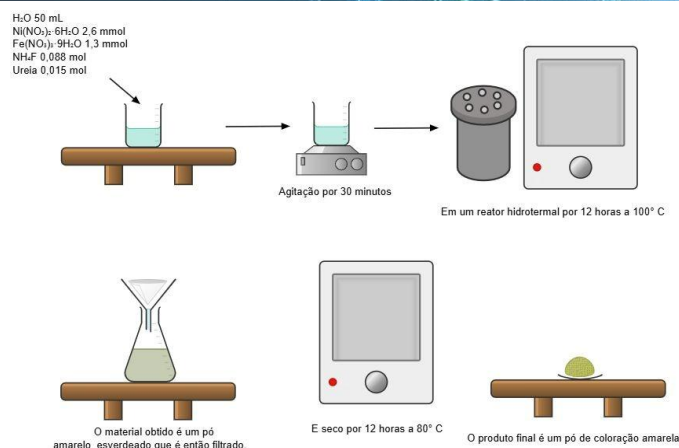


Figura 1: Esquema simplificado da síntese hidrotérmica em etapa única para a obtenção do hidróxido duplo lamelar de Níquel e Ferro (NiFe-LDH).

Para os tratamentos térmicos, espumas recobertas com NiFe-LDH foram processadas em forno tubular com taxa de 10 °C/min por 3 h. A nitretação (NiFeN) ocorreu a 400 °C sob fluxo de 10% de NH₃ em Ar (100 mL/min). A sulfetação (NiFeS forno) foi realizada em forno de duas zonas: evaporação de 1 g de enxofre a 200 °C e reação com as espumas a 350 °C na segunda zona. Essas matrizes modificadas atuam como suporte condutor para a dispersão de sítios ativos e ancoramento metálico. A seguir na figura 2 mostra-se a imagem que ilustra como é feito o tratamento térmico e o forno tubular da Sanchis com duas zonas em que é realizado o tratamento térmico.

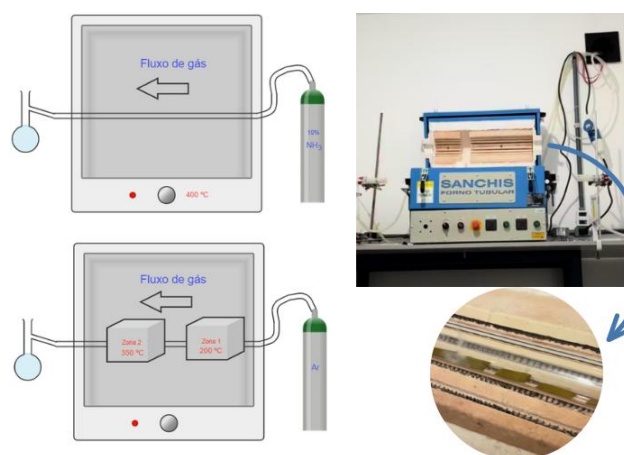


Figura 2: Esquema simplificado da modificação das espumas contendo NiFe-LDH por via térmica realizada em forno tubular na etapa de sulforização e nitretação.

As propriedades estruturais e cristalográficas foram investigadas por difração de raios X (DRX), enquanto a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) determinou

os estados de oxidação e a composição superficial dos heteroátomos. O desempenho eletrocatalítico foi avaliado em célula de três eletrodos conectada a um potenciostato em eletrólitos alcalino e ácido, empregando Voltametria de Varredura Linear (LSV), Voltametria Cíclica (VC) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) utilizando como eletrólito NaOH e eletrodo de referência Ag/AgCl.

Resultados e Discussão

O difratograma de raios X (DRX) da amostra em pó (Figura 3) confirma a formação da fase NiFe-LDH com alta cristalinidade, evidenciada pelos picos basais em 11,5°, 23,3° e 34,6° (2 θ), atribuídos aos planos (003), (006) e (009) (PDF#26-1286). A ausência de reflexos de Ni metálico em 44,5° corrobora com a pureza do pó.

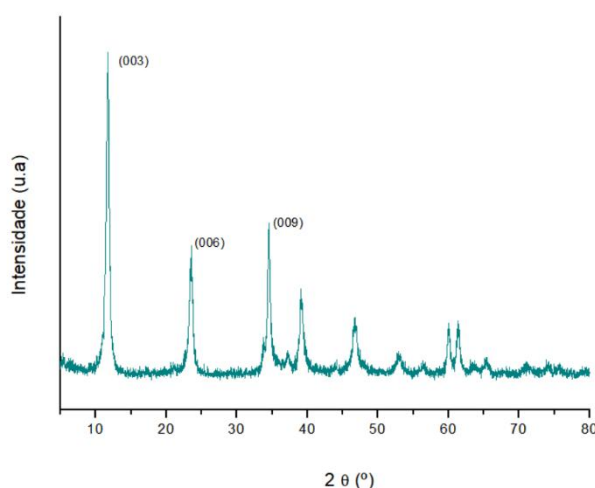


Figura 3: Difratoograma da amostra NiFe-LDH em pó, obtidos pelo método de síntese hidrotermal, confirmando que o material sintetizado é duplo hidróxido de níquel ferro.

A análise de XPS do pó (Figura 4) revelou sinais de FeOOH Fe 2p em 711 eV e NiO/NiOOH 2p em 855 - 860 eV, confirmando o estado de oxidação comum em síntese hidrotermal. O espectro O 1s exibe componentes em 530 eV com O²⁻ em óxidos e 531 – 532 eV OH e H₂O adsorvida.

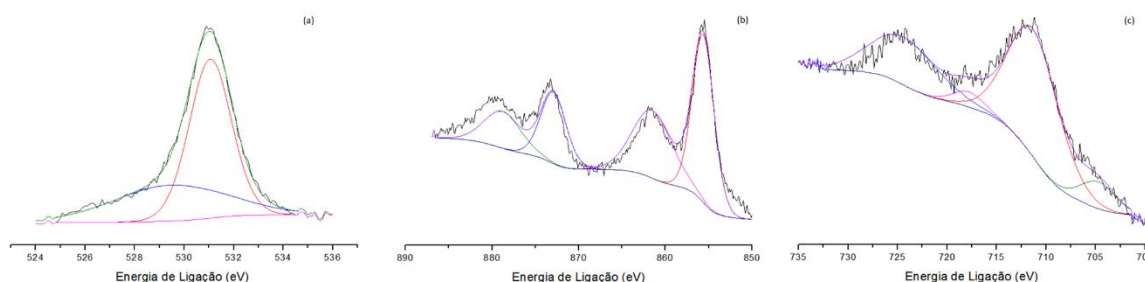




Figura 4: Espectros de fotoeletrons de raios-X (XPS) para as regiões (a) O 1s, (b) Ni 2p e (c) Fe 2p da amostra de NiFe LDH em pó obtido por síntese hidrotermal, o espectro evidencia a formação das espécies ativas FeOOH e NiO e NiOOH.

Por SEM (Figura 6), constatou-se a morfologia característica de nanofolhas (*nanosheets*) bidimensionais interligadas em rede porosa.

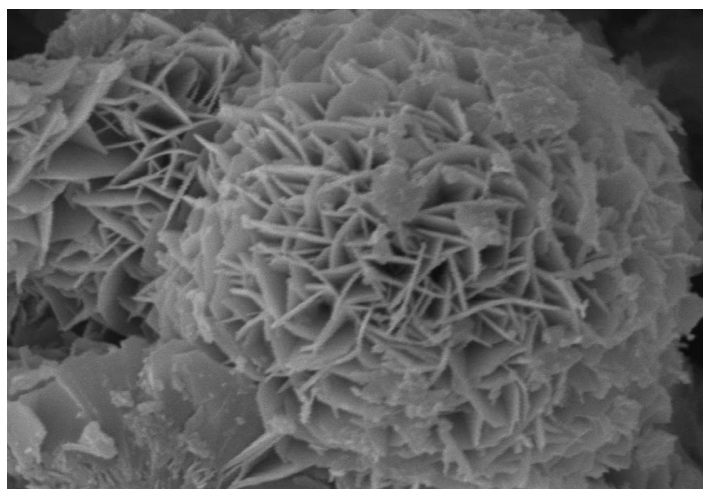


Figura 6: Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) da amostra NiFe-LDH em pó, que evidencia a formação do material através da estrutura de nanofolhas.

Após verificarmos através das análises de DRX, XPS e SEM que a rota de síntese hidrotermal é eficiente estudou-se qual seria o melhor substrato testando o uso de papel carbono como substrato e a deposição por eletroforese e o uso da espuma de níquel com crescimento *in situ*. Observou-se que a espuma de níquel como substrato apresentou resultados melhores isso pode ser explicado por suas características morfológicas e eletroquímicas superiores, que a qualificam como um material de alto desempenho para o desenvolvimento de dispositivos de conversão e armazenamento de energia.

Este material metálico poroso é notável por conjugar uma elevada área de superfície específica a uma estrutura tridimensional de poros abertos e interconectados, o que facilita a infiltração do eletrólito e maximiza os sítios ativos de reação. Tais atributos permitem que a espuma de níquel cumpra o papel dual de coletor de corrente eficiente e matriz de suporte robusta para a deposição da massa ativa. A rota de síntese como explicado é através da síntese hidrotermal onde a espuma é adicionada na reação sem tratamento prévio, as espumas que contêm NiFe-LDH, NiFeF e NiFeS-LDH foram feitas através de uma única etapa enquanto que as espumas NiFeS e NiFeN passaram por tratamento térmico.

Os difratogramas GIXRD das espumas recobertas (Figura 7) mostram que as amostras tratadas termicamente em forno (NiFeN e NiFeS forno) apresentam apenas os picos do

substrato de Ni metálico 44,5°, 51,8° e 76,4°, planos 111, 200 e 220), indicando desidratação e colapso da estrutura lamelar. Em contrapartida, as rotas hidrotérmicas (NiFeS hidro e NiFeF) preservaram os picos do padrão JCPDS #40-0215.

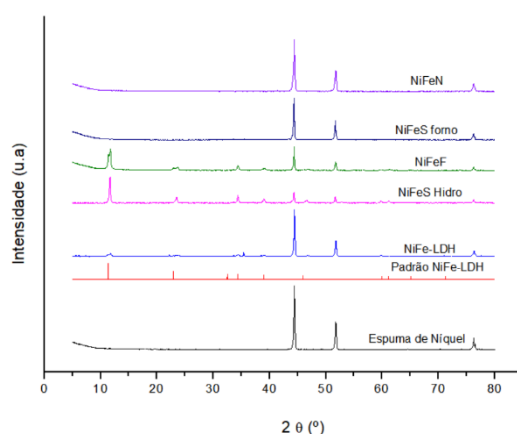


Figura 7: Difratomogramas das espumas de níquel com NiFe-LDH e com as dopagem de nitrogênio, flúor e enxofre comparadas com o padrão de NiFe-LDH e o difratograma de apenas a espuma de Níquel.

Para contornar as limitações de rugosidade e alinhamento do GIXRD, realizou-se a maceração do material das espumas tratadas termicamente e realizou-se a análise de raio x por pó que está na figura 8. A análise revelou a formação de sulfeto de ferro e níquel (FeNiS_2 , COD #96-101-0433) para a amostra NiFeS, o material passou por tratamento térmico em forno de duas zonas: zona 1 com 1 g enxofre sob temperatura de 200°C e arraste com gás argônio e zona 2 com a amostra sob temperatura de 350°C. Na amostra NiFeN observou-se no difratograma a fase metálica de awaruita FeNi_3 , (COD #96-901-3942) essa amostra NiFeN, foi gerada pelo ambiente redutor de NH_3 a 400°C.

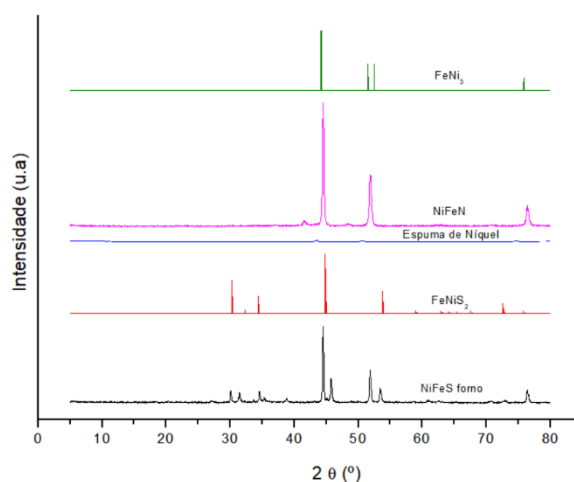


Figura 8: Difratomogramas de raios X (DRX) do material macerado das espumas de níquel tratadas termicamente via nitretação e sulfetação, confrontados com o padrão da espuma de níquel pura e os padrões cristalográficos de referência de FeNi_3 e FeNiS_2

Os espectros de XPS das amostras modificadas (Figura 9) confirmaram a modulação eletrônica interfacial decorrente da incorporação dos heteroátomos e tratamentos térmicos.

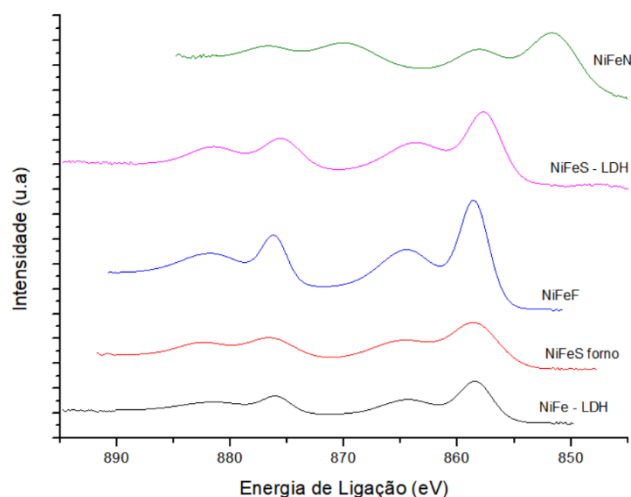


Figura 9: Curvas envelope dos espectros de XPS de alta resolução para as regiões de Fe 2p comparando o precursor NiFe-LDH com as amostras modificadas por via hidrotérmica (NiFeS - LDH e NiFeF) e submetidas a tratamentos térmicos de sulfetação (NiFeS) e nitreção sob fluxo NH_3 (NiFeN).

As curvas de voltametria linear (LSV, Figura 10) frente à reação de evolução de oxigênio (OER) demonstraram que o catalisador NiFeN (forno) obteve o melhor desempenho eletrocatalítico, exibindo o menor potencial de início (*onset*) e rápida ascensão de corrente. As amostras hidrotérmicas exibiram desempenho intermediário superior ao NiFeS (forno). Esse resultado indica que a modulação eletrônica, a presença da fase FeNi_3 e a reestruturação sob polarização favorecem a densidade de sítios cataliticamente ativos para a OER.

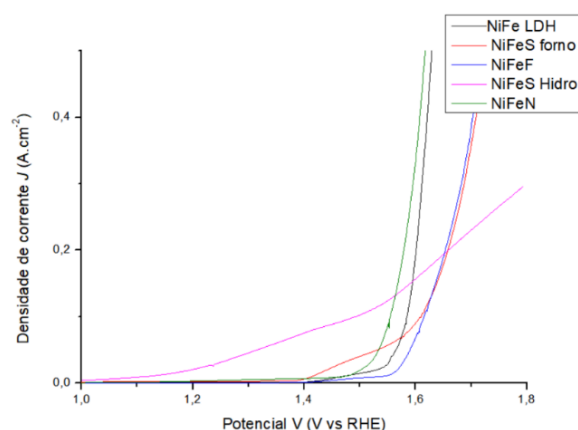


Figura 10: Curvas de LSV das espumas de Ni modificadas com NiFe-LDH e suas dopagens (NiFeN e NiFeS por forno; NiFeS e NiFeF por via hidrotérmica), evidenciando melhor desempenho eletrocatalítico da amostra NiFeN para a OER.



De maneira geral, as amostras sintetizadas por via hidrotermal apresentaram voltamogramas com características mais típicas do NiFe-LDH, evidenciando melhor preservação estrutural e processos redox mais bem definidos. Já as amostras submetidas ao tratamento térmico demonstraram alterações na assinatura eletroquímica, indicando modificações estruturais que podem impactar tanto a estabilidade quanto a atividade catalítica.

Esses resultados sugerem que o método de síntese exerce influência direta sobre a organização estrutural e o comportamento eletroquímico dos materiais, sendo fundamental para o desempenho em reações como a evolução de oxigênio.

Conclusões

Os resultados demonstram que a rota de síntese e os tratamentos pós-síntese exercem controle direto sobre a organização estrutural, o estado químico superficial e o desempenho eletrocatalítico dos materiais frente à Reação de Evolução de Oxigênio (OER). A rota hidrotermal preservou a estrutura lamelar característica da fase NiFe-LDH, enquanto os tratamentos térmicos em forno promoveram o colapso estrutural da matriz precursora com formação de novas fases cristalinas: a sulfetação conduziu à formação de FeNiS_2 , ao passo que a nitretação em atmosfera redutora de NH_3 gerou a fase intermetálica awaruita (FeNi_3). Eletroquimicamente, a amostra nitretada (NiFeN) exibiu a atividade catalítica mais expressiva, caracterizada pelo menor sobrepotencial de início (*onset*) e cinética de reação acelerada. Esse comportamento sugere que a desordem estrutural, a redução metálica e a modulação eletrônica promovidas pela nitretação atuam sinergicamente na formação de sítios ativos altamente reativos sob polarização, posicionando o NiFeN como um candidato promissor e de baixo custo para aplicação em células de eletrólise da água.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, Os autores também agradecem às agências de fomento CNPq (Processos: 301653/2025-9, 408869/2022-4) e FAPERGS (Processos: PqG-24/2551-0001550-7, 23/2551-0002203-6).

Referências

1. ISABELLA MARTINS CARPENTERI; CAROLINA DOS REIS. A face oculta da mudança climática: Colonialismo e deslocamento ambiental no desastre do Rio Grande do Sul. Estudos Avanzados, n. 40, p. 123–148, 16 ago. 2024.



2. FELIPE MOURA OLIVEIRA et al. Rains, Tragedies and Media Coverage: Analysis of Floods In Rio Grande do Sul. *Revista de Gestão Social e Ambiental*, v. 18, n. 4, p. e06861–e06861, 23 maio 2024.
3. JACKSON, R. B. et al. Human well-being and per capita energy use. *Ecosphere*, v. 13, n. 4, abr. 2022.
4. GUILHERME FERNANDO RIBEIRO; ALDO BRAGHINI JUNIOR. The global energy matrix and use of agricultural residues for bioenergy production: A review with inspiring insights that aim to contribute to deliver solutions for society and industrial sectors through suggestions for future research. *Waste Management & Research*, v. 41, n. 8, p. 1283–1304, 1 mar. 2023.
5. GHRIBI, D. et al. Study of hydrogen production system by using PV solar energy and PEM electrolyser in Algeria. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 20, p. 8480–8490, jul. 2013.
6. GHRIBI, D. et al. Study of hydrogen production system by using PV solar energy and PEM electrolyser in Algeria. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 20, p. 8480–8490, jul. 2013.
7. MILLET, P. et al. PEM water electrolyzers: From electrocatalysis to stack development. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, n. 10, p. 5043–5052, 1 maio 2010.
8. CARMO, M. et al. A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 12, p. 4901–4934, abr. 2013.
9. ZHANG, K. et al. Status and perspectives of key materials for PEM electrolyzer. *Nano Research Energy*, v. 1, p. e9120032, dez. 2022.
10. MILLET, P. et al. PEM water electrolyzers: From electrocatalysis to stack development. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, n. 10, p. 5043–5052, 1 maio 2010.
11. PARK, Y. J. et al. Electrodeposition of High-Surface-Area IrO₂ Films on Ti Felt as an Efficient Catalyst for the Oxygen Evolution Reaction. *Frontiers in Chemistry*, v. 8, 23 out. 2020.
12. HRBEK, T. et al. Sputter-etching treatment of proton-exchange membranes: Completely dry thin-film approach to low-loading catalyst-coated membranes for water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 41, p. 20776–20786, 25 jun. 2020.
13. BERNT, M.; SIEBEL, A.; GASTEIGER, H. A. Analysis of Voltage Losses in PEM Water Electrolyzers with Low Platinum Group Metal Loadings. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 165, n. 5, p. F305–F314, 2018.
14. ZHAO, J. et al. Rationally designed Ru catalysts supported on TiN for highly efficient and stable hydrogen evolution in alkaline conditions. *Nature Communications*, v. 15, n. 1, 29 jul. 2024.
15. GUO, C. et al. Constructing Amorphous–Crystalline Interfaces of Nickel–Iron Phosphides/Oxides for Oxygen Evolution Reaction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 62, n. 10, p. 4356–4363, 7 mar. 2023.
16. WANG ZHENGBANG; TANG, H.; MU, P. Self-assembly of durable Nafion/TiO₂ nanowire electrolyte membranes for elevated-temperature PEM fuel cells. v. 369, n. 1–2, p. 250–257, 1 mar. 2011.
17. SAYED-AHMED, H.; TOLDY, Á. I.; SANTASALO-AARNIO, A. Dynamic operation of proton exchange membrane electrolyzers—Critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 189, p. 113883, 1 jan. 2024.
18. DANIŞMAN, Ş.; ODABAŞ, D.; TEBER, M. The Effect of TiN, TiAlN, TiCN Thin Films Obtained by Reactive Magnetron Sputtering Method on the Wear Behavior of Ti6Al4V Alloy: A Comparative Study. *Coatings*, v. 12, n. 9, p. 1238, 1 set. 2022.
19. CLEITON JAMES GOMES; FRANCISCA; REIS, H. Deposição de Nitreto de Titânio em aço F138 por nitretação a plasma. *Somma Revista Científica do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Piauí*, v. 10, p. 1–13, 15 jan. 2024.
20. YOUNES ABGHOUI; IQBAL, A.; EGILL SKÚLASON. The role of overlayers nitride electro-materials for N₂ reduction to ammonia. *Frontiers in Catalysis*, v. 2, 3 fev. 2023.



21. JIN, Z.; LI, P.; XIAO, D. Enhanced Electrocatalytic Performance for Oxygen Reduction via Active Interfaces of Layer-By-Layered Titanium Nitride/Titanium Carbonitride Structures. *Scientific Reports*, v. 4, n. 1, 22 out. 2014.
22. ROJAS, N. et al. Coated stainless steels evaluation for bipolar plates in PEM water electrolysis conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, n. 51, p. 25929–25943, jul. 2021.
23. CHENG, H. et al. Improving the performance of titanium bipolar plate in proton exchange membrane water electrolysis environment by nitrogen-chromium composite cathode plasma electrolytic deposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 48, n. 98, p. 38557–38568, dez. 2023.
24. HUYNH, H. L.; TUCHO, W. M.; YU, Z. Structured NiFe catalysts derived from insitu grown layered double hydroxides on ceramic monolith for CO₂ methanation. *Green Energy & Environment*, v. 5, n. 4, p. 423–432, out. 2020.
25. LIU, Q. et al. Investigating the influences of metal-support interaction in Ni Fe catalysts on the quality of carbon nanomaterials from waste polypropylene. *Fuel Processing Technology*, v. 236, p. 107428–107428, 28 jul. 2022.
26. LI, Z. et al. Carbon Oxyanion Self-Transformation on NiFe Oxalates Enables Long-Term Ampere-Level Current Density Seawater Oxidation. *Angewandte Chemie*, v. 63, n. 1, 30 nov. 2023.
27. YU, J. et al. Improving NiFe Electrocatalysts through Fluorination-Driven Rearrangements for Neutral Water Electrolysis. *Small*, v.20, n. 28, 6 maio 2024. 21. Mousavi, S., Naeimi, H., Ghasemi, A.H. et al. Nickel ferrite nanoparticles doped on hollow carbon microspheres as a novel reusable catalyst for synthesis of N-substituted pyrrole derivatives. *Sci Rep* 13, 10840 (2023).
28. HA, M.-A. et al. Fe-Doped Ni-Based Catalysts Surpass Ir-Baselines for Oxygen Evolution Due to Optimal Charge-Transfer Characteristics. *ACS Catalysis*, p. 17347–17359, 11 nov. 2024.