

Óxido de ferro derivado de MOF como eletrocatalisador na reação de evolução do oxigênio

Lucas G. P. Santos^{1*}, Alan G. Câmara¹, José Igor G. Silva², Santiago Arias¹, Celmy M.B.M. Barbosa¹, Fauston F. Silva³, Jose G. A. Pacheco¹

¹ Departamento de Engenharia Química (DEQ), Centro de Tecnologia e Geociências (CTG), Instituto de Pesquisas em Petróleo e Energia (i-LITPEG), Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas (LabRefino/Lateclim), Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, PE, 50740-540, Brasil. *lucas.gsantos@ufpe.br

² Programa de pós-graduação em ciências e engenharia de materiais (PPGCEM), Universidade Federal da Paraíba (UFPB), 58.051-900, João Pessoa, PB, Brasil.

³ Departamento de Química (DQ), Universidade Federal da Paraíba (UFPB), 58.051-900, João Pessoa, PB, Brasil.

Resumo/Abstract

RESUMO – A produção do hidrogênio a partir da eletrólise alcalina da água tem sido incentivada nos últimos anos como alternativa limpa de energia. Entretanto, uma das reações, a semirreação anódica para evolução do oxigênio (OER), possui sobrepotencial maior e mais etapas na cinética reacional, do que a semirreação catódica de evolução do hidrogênio, restringindo sua aplicação industrial. A fim de diminuir essas limitações alinhadas com custo-benefício, eletrodos contendo óxidos de metais de transição, especialmente de ferro, tem despertado o foco de pesquisas. Dessa forma, o presente trabalho tem o intuito de comparar as características estruturais e eletroquímicas de óxidos de ferro produzidos pela calcinação em diferentes temperaturas (350, 450, 550 e 650 °C) da MOF MIL-100(Fe), visando sua aplicação em OER. Todos os materiais calcinados apresentaram predominância da fase α -Fe₂O₃. Os resultados de voltametria de varredura linear indicaram que sobrepotencial e inclinação de Tafel diminuem com a diminuição da temperatura, sendo o material em 350°C o resultado mais promissor (245 mV e 44,25 mV.dec⁻¹) frente aos demais para aplicações em OER.

Palavras-chave: MIL-100(Fe), eletrólise alcalina, hidrogênio verde, eletrocatalise.

ABSTRACT - Hydrogen production from alkaline water electrolysis has been promoted in recent years as a clean energy alternative. However, one of the reactions, the anodic oxygen evolution half-reaction (OER), has a higher overpotential and more reaction kinetic steps than the cathodic hydrogen evolution half-reaction, limiting its industrial application. To mitigate these limitations in a cost-effective manner, electrodes containing transition metal oxides, especially iron, have attracted research attention. Therefore, this study aims to compare the structural and electrochemical characteristics of iron oxides produced by calcining MOF MIL-100(Fe) at different temperatures (350, 450, 550, and 650 °C), targeting their application in OER. All calcined materials showed a predominance of the α -Fe₂O₃ phase. The linear sweep voltammetry results indicated that overpotential and Tafel slope decrease with decreasing temperature, with the material at 350°C having the most promising result (245 mV and 44.25 mV.dec⁻¹) compared to the others for OER applications.

Keywords: MIL-100(Fe), alkaline electrolysis, green hydrogen, electrocatalysis.

Introdução

Devido à demanda energética global e o agravamento da poluição em massa, a necessidade de fontes de energia com menor impacto ambiental vem crescendo, sendo o hidrogênio um promissor vetor energético. Há diversas rotas para sua obtenção, sendo o processo de eletrólise alcalina da água uma das mais utilizadas, devido a sua simplicidade operacional e a não geração de compostos prejudiciais ao meio ambiente (1).

A reação anódica de evolução de oxigênio (OER) possui cinética lenta com elevado sobrepotencial e mecanismo multi-etapas, o que dificulta sua aplicabilidade industrial na geração de hidrogênio por eletrólise da água. Uma estratégia

promissora para redução desses gargalos consiste no uso de eletrodos porosos, como a espuma de níquel, contendo nanopartículas de óxidos de metais de transição, principalmente ferro, obtidas a partir de estruturas metalorgânicas (MOF). As MOFs são utilizadas como template, pois, permitem a obtenção de óxidos com propriedades estruturais, químicas e morfológicas moduláveis a partir das condições de síntese, sendo a temperatura de calcinação uma das mais importantes (2).

Dessa forma, o presente trabalho avaliou o efeito da temperatura de calcinação da MOF MIL-100(Fe) para a obtenção de óxidos de ferro e suas implicações na atividade eletrocatalítica quando aplicado em OER.

Experimental

Conforme Zheng, Rehman e Zhang (2023) (3), a síntese da MIL-100(Fe) foi realizada com uma solução A (20 mmol de FeCl_3 em 170 mL de água) rapidamente vertida sobre uma solução B (48 mmol de NaOH e 15,6 mmol de ácido trimésico em 60 mL de água), em agitação de 600 rpm por 18 horas para envelhecimento. O material formado foi separado por centrifugação (3700 rpm, 60 min) e submetido a duas etapas de lavagem: inicialmente com água deionizada e, em seguida, 1:1 de água deionizada e etanol. O sólido foi seco em estufa a 100 °C por 18 horas e, por fim, macerado.

Para a obtenção dos óxidos, os materiais foram calcinados a taxa de 10 °C.min⁻¹ até a temperatura desejada com 2h de patamar, denominando-os FeO-350, FeO-450, FeO-550, FeO-650, sendo os sufixos numéricos correspondentes à temperatura de calcinação.

Os eletrodos de trabalho foram preparados pela deposição dos óxidos sobre uma espuma de níquel (1 cm²), com mistura de 5 mg de óxido, 20 µL de Nafion e 500 µL de álcool isopropílico em suspensão ultrassônica, seguindo a metodologia de Lourenço et al. (2025) (2).

Os materiais foram caracterizados por difração de raios X (DRX), com radiação $K\alpha$ ($\lambda = 0,154056$ nm), em um intervalo de 2θ de 3 a 80°, passo de 0,002°, 30 keV, 30 mA e taxa de varredura de 2° min⁻¹. A voltametria de varredura linear (LSV), feita em potenciostato/galvanostato à temperatura ambiente, com eletrolítica alcalina de 1 mol L⁻¹ de KOH, com configuração de 3 eletrodos.

Resultados e Discussão

A partir dos resultados de difração, observou-se que a MOF sintetizada possui estrutura semicristalina com reflexões características da MOF MIL100-(Fe), segundo relatado por Zheng, Rheman e Zhang (2023). Sobre os óxidos, foi evidenciado a presença da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (PDF Number 01-072-0469) para todos os materiais, com o FeO-350 apresentando a menor cristalinidade. Entretanto, identificou-se o aumento da intensidade dos picos correspondentes aos planos (012), (104), (110), (024), (116), (214) e (300) com o aumento da temperatura.

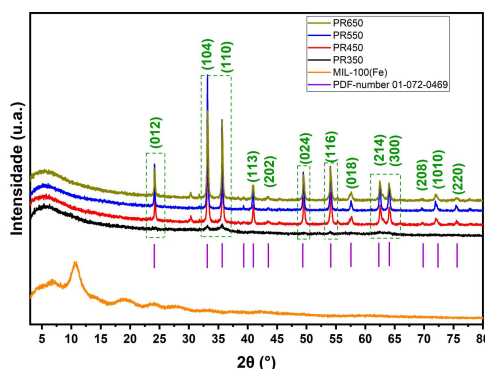


Figura 1. Difratoogramas dos materiais sintetizados.

Os resultados obtidos por voltametria linear de varredura, apresentados na Tabela 1, indicam que o aumento da temperatura de calcinação resulta em um acréscimo tanto no sobrepotencial quanto na inclinação da curva de Tafel, o que pode comprometer o desempenho catalítico do material (1).

O efeito do aumento das características eletroquímicas pode estar relacionado à quantidade e à distribuição dos sítios ativos disponíveis, uma vez que materiais com maior grau de defeitos estruturais e desordem tendem a apresentar uma densidade mais elevada desses sítios, favorecendo a atividade electrocatalítica (1).

Tabela 1. Resultados da análise de LSV

Amostra	Sobrepotencial	Inclinação de Tafel
MIL-100(Fe)	231 mV	33,77 mV.dec ⁻¹
FeO-350	245 mV	44,25 mV.dec ⁻¹
FeO-450	341 mV	81,93 mV.dec ⁻¹
FeO-550	350 mV	72,86 mV.dec ⁻¹
FeO-650	349 mV	79,16 mV.dec ⁻¹

Segundo o modelo proposto por Krasil'shchikov, que relaciona a curva de Tafel com as etapas determinantes da OER, menores valores de inclinação indicam cinética reacional mais eficiente (1). Dito isso, o material calcinado a menor temperatura, FeO-350, demonstra ser mais atrativo nessa aplicação electrocatalítica, frente aos demais óxidos. Embora a MIL-100(Fe) apresente valores de sobrepotencial e inclinação de Tafel menores que os óxidos, foi observada uma limitação em decorrência da baixa interação com o eletrodo suporte, inviabilizando sua aplicação.

Conclusões

Embora a MOF MIL-100(Fe) apresente propriedades eletroquímicas promissoras para a OER, sua instabilidade quando suportada limita sua aplicabilidade prática. Por outro lado, o material obtido por calcinação a 350 °C demonstra maior estabilidade no suporte, ainda que com valores de sobrepotencial e inclinação de Tafel ligeiramente superiores. Essa combinação de estabilidade e desempenho o torna um candidato mais atrativo para aplicação como electrocatalisador em OER. No entanto, são necessárias investigações eletroquímicas adicionais, assim como testes em condições operacionais representativas, a fim de consolidar o material como catalisador promissor.

Agradecimentos

Ao Lateclim/LabRefino, ao i-LITPEG e a UFPE pela infraestrutura para desenvolvimento da pesquisa; e a FACEPE pela bolsa BIC-1113-3.06/24.

Referências

- (1) G. Li; L. Anderson; Y. Chen; M. Pan; P.-Y. A. Chuang, *Sustain. Energ. Fuels*. **2018**, 2, 237–251.
- (2) A. A. Lourenço; R. A. Raimundo; R. F. Alves; R. B. Silva; D. A. Macedo; F. F. da Silva, *J. Colloid Interface Sci.* **2020**, 582, 124-136.
- (3) X. Zheng; S. Rehman; P. Zhang, *J. Hazard. Mater.* **2023**, 442.